

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

MARCELO ESPOSITO

**INSTRUMENTAÇÃO E MONITORAMENTO EM TEMPO
REAL DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO ATRAVÉS DE
TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS**

Florianópolis
2010

MARCELO ESPOSITO

**INSTRUMENTAÇÃO E MONITORAMENTO EM TEMPO
REAL DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO ATRAVÉS DE
TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS**

Tese de doutoramento submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer

Florianópolis
2010

**Instrumentação e Monitoramento em Tempo Real de
Reatores de Polimerização Através de Técnicas
Calorimétricas**

Por

Marcelo Esposito

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Orientador



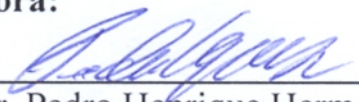
Prof.ª Dr.ª Claudia Sayer

Co-orientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Coordenador

Banca Examinadora:



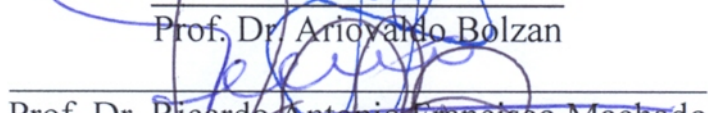
Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo



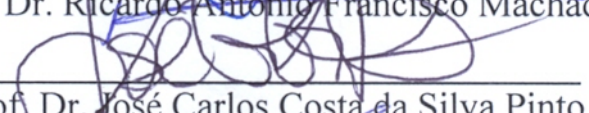
Prof.ª Dr.ª Claudia Sayer



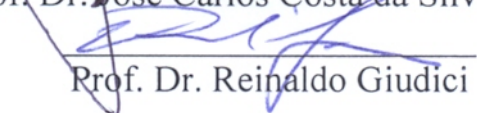
Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan



Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado



Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto



Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2010

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro e mais sincero agradecimento, vai para os meus pais que sempre souberam entender a minha aflição com relação à distância, à saudade e a solidão. Sentimentos estes que me acompanharam durante boa parte destes longos anos de estudo, desde os meus seis anos de idade. A minha mãe com suas doces palavras e sua imensa sabedoria iluminou o meu caminho, me deixou mais forte, enquanto que o meu pai com seus gestos de apoio, tão cheios de carinho, me deu confiança para seguir em frente. Muito te admiro meu pai. Não menos importantes foram as contribuições dos meus irmãos para a formação do meu caráter. Preservo no coração os mimos feitos pela minha irmã. Aos meus irmãos sou eternamente grato pela dedicação e atenção com que tratam os assuntos referentes ao irmão mais novo. Quero aqui não apenas agradecer, mas dizer que amo muito todos vocês.

Para completar, no meio do caminho apareceu uma pessoa muito especial, uma companheira e batalhadora mulher, que atende por Gisa, a minha namorada. É difícil dizer alguma coisa para alguém que é capaz de deixar de lado as suas obrigações e vontades para se dedicar ao outro. Acho que isso expressa muito bem o que sinto por você: “para estar junto não é preciso estar perto e sim do lado de dentro”.

Aos professores Ricardo Antonio Francisco Machado, Cláudia Sayer e Pedro Henrique Hermes de Araújo agradeço pela confiança que depositaram em mim e em meu trabalho.

Ao colega Carlos Alberto Claumann o meu muito obrigado, pela ajuda prestada em várias passagens deste trabalho.

Aos colegas do LCP (Laboratório de Controle de Processos) pela amizade.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Calorimetria e polimerização em emulsão.....	4
2.2. Reatores calorimétricos	7
2.3. Monitoramento de reatores de polimerização	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1. Unidade experimental.....	25
3.2. Reação de polimerização	32
3.3. Conversão obtida a partir de medidas gravimétricas.....	33
3.4. Calorimetria	35
3.4.1. Calorimetria de balanço de calor	35
3.4.2. Calorimetria de fluxo de calor	40
3.4.3. Uso de um observador de estado de alto ganho para evitar o cálculo da derivada no balanço de energia do reator.....	40
3.5. Técnicas para a estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ e do Q_{pri}	42
3.5.1. Estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ utilizando um observador de estado de alto ganho.....	43
3.5.2. Estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ e do Q_{pri} utilizando filtro de Kalman	45
3.5.3. Calibração utilizando uma sonda de calor para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$	48
3.6. Técnicas calorimétricas para a estimativa da conversão.....	49
3.6.1. Calorimetria adaptativa.....	50
3.6.2. Calorimetria adaptativa sem o modelo do $U_r A_r$	51
3.6.3. Combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor: monitoramento sem a coleta de amostras.....	53
3.6.4. Interpolação entre $U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$ em função da conversão	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Potência da sonda de calibração	57
4.2. Temperatura da camisa constante em calorimetria isoperibólica.....	61
4.3. Comportamento dinâmico da planta piloto em polimerizações em emulsão	63

4.3.1. <i>Efeito da vazão de fluido refrigerante na estimativa da conversão</i>	66
4.3.2 <i>Perturbação causada pela presença de inibidor</i>	70
4.4. Purga com nitrogênio e temperatura de alimentação do iniciador	76
4.5. Aplicação da ferramenta AquiDtool CaloriMetry	78
4.5.1. <i>Operação em modo isotérmico e isoperibólico na mesma reação</i>	81
4.5.2. <i>Identificação da coalescência do meio reacional</i>	90
4.5.3. <i>Efeito da alimentação intermitente do reator na estimativa da conversão</i>	100
4.5.4. <i>Aquecimento do meio reacional por meio de trajetória de referência para a estimativa do U_{ri} A_{ri} através de observadores de estado</i>	114
4.5.5. <i>Polimerização em emulsão com alto teor de sólidos</i>	128
4.5.6. <i>Calorimetria em linha</i>	142
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	152
5.1. Conclusões	152
5.2. Sugestões	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
APÊNDICE	162
Apêndice A - Dimensões do reator	162
Apêndice B - Determinação do regime de escoamento	166
Apêndice C - Publicações	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Planta piloto utilizada na síntese dos látices.....	25
Figura 2 - Tela principal do supervisorio Aquidtool CaloriMetry.	29
Figura 3 - Fluxograma de funcionamento do Aquidtool CaloriMetry - controle de temperatura.	32
Figura 4 - Fluxograma de funcionamento do Aquidtool CaloriMetry - calorimetria.	55
Figura 5 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 25 W.....	59
Figura 6 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 25 W.	59
Figura 7 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 50 W.....	59
Figura 8 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 50 W.	59
Figura 9 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 100 W.....	60
Figura 10 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 100 W.....	60
Figura 11 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 150 W.....	60
Figura 12 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 150 W.....	60
Figura 13 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 200 W.....	61
Figura 14 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 200 W.....	61
Figura 15 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha aberta.	62
Figura 16 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha aberta e com uma válvula de fluxo único na entrada da camisa.....	62
Figura 17 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha fechada, com a temperatura da entrada da camisa (T_{ce}) como variável a ser controlada.....	63
Figura 18 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha fechada, com a temperatura da saída da camisa (T_{cs}) como variável a ser controlada.....	63
Figura 19 - Incrustação de polímero sobre a zona quente da resistência elétrica utilizada para determinar o $U_{rf} A_{rf}$	66
Figura 20 - Evolução das temperaturas nas reações R1 e R2.....	67
Figura 21 - Calor gerado (Q_r) nas reações R1 e R2.....	68
Figura 22 - Conversão (X) nas reações R1 e R2.....	68
Figura 23 - Evolução das temperaturas nas reações R3 e R4.....	69
Figura 24 - Calor gerado (Q_r) nas reações R3 e R4.....	70
Figura 25 - Conversão (X) nas reações R3 e R4.....	70

Figura 26 - Evolução das temperaturas nas reações R5 - R8.	72
Figura 27 - Calor gerado (Q_r) nas reações R5 e R7.	73
Figura 28 - Conversão (X) nas reações R5 e R7.	73
Figura 29 - Calor gerado (Q_r) nas reações R6 e R8.	74
Figura 30 - Conversão (X) nas reações R6 e R8.	74
Figura 31 - Evolução das temperaturas na reação R9.	78
Figura 32 - Calor gerado (Q_r) e conversão (X) na reação R9 aplicando calorimetria de fluxo de calor.	78
Figura 33 - Monitoramento da reação R10 via Aquidtool CaloriMetry.....	82
Figura 34 - Monitoramento da reação R11 via Aquidtool CaloriMetry.....	82
Figura 35 - Monitoramento da reação R12 via Aquidtool CaloriMetry.....	83
Figura 36 - Evolução das temperaturas nas reações R10 - R12.	84
Figura 37 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R10 - R12.	85
Figura 38 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R10 - R12.	86
Figura 39 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R10 - R12.	87
Figura 40 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R10 - R12.	88
Figura 41 - Calor gerado (Q_r) nas reações R10 - R12.	89
Figura 42 - Conversão (X) nas reações R10 - R12.	90
Figura 43 - Sistema de agitação e coágulo obtido como resultado da reação R13.	91
Figura 44 - Evolução das temperaturas nas reações R13 e R14.	95
Figura 45 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R13 e R14.	95
Figura 46 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R13 e R14.	96
Figura 47 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R13 e R14.	98
Figura 48 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R13 e R14.	98
Figura 49 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R13 e R14.	99
Figura 50 - Calor gerado (Q_r) nas reações R13 e R14.	99
Figura 51 - Conversão (X) nas reações R13 e R14.	99
Figura 52 - Monitoramento da reação R14 via Aquidtool CaloriMetry.....	100
Figura 53 - Massa dos reagentes nas reações R15 - R19.	102
Figura 54 - Evolução das temperaturas nas reações R15 - R19.	104

Figura 55 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R15 - R19.	105
Figura 56 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R15 - R19.	107
Figura 57 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R15 - R19.	108
Figura 58 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R15 - R19.	110
Figura 59 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R15 - R19.	111
Figura 60 - Calor gerado (Q_r) nas reações R15 - R19.	112
Figura 61 - Conversão (X) nas reações R15 - R19.	113
Figura 62 - Monitoramento da reação R15 via AquiDtool CaloriMetry - aquecimento.	115
Figura 63 - Monitoramento da reação R18 via AquiDtool CaloriMetry - aquecimento.	115
Figura 64 - Monitoramento da reação R25 via AquiDtool CaloriMetry - aquecimento.	116
Figura 65 - Monitoramento da reação R20 via AquiDtool CaloriMetry - parte 1.	117
Figura 66 - Monitoramento da reação R20 via AquiDtool CaloriMetry - parte 2.	117
Figura 67 - Evolução das temperaturas nas reações R15, R18 e R20 - aquecimento.	119
Figura 68 - Diferença de temperatura ($T_c - T_r$) nas reações R15, R18 e R20 - aquecimento.	120
Figura 69 - Derivada $d(T_c - T_r)/dt$ na reação R20 - aquecimento.	120
Figura 70 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente - inicial (Q_{pri}) na reação R20.	120
Figura 71 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - inicial ($U_{ri} A_{ri}$) nas reações R15, R18 e R20.	121
Figura 72 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência e (2) com $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho.	124
Figura 73 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência e (2) com $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho.	125

Figura 74 - Calor gerado (Q_r) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com U_{ri} A_{ri} determinado através da calibração com a resistência, (2) com U_{ri} A_{ri} estimado através do observador de alto ganho e (*) estimativa em linha, U_r A_r constante e igual ao valor obtido para U_{ri} A_{ri} na calibração com a resistência.....	126
Figura 75 - Conversão (X) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com U_{ri} A_{ri} determinado através da calibração com a resistência, (2) com U_{ri} A_{ri} estimado através do observador de alto ganho e (*) estimativa em linha, U_r A_r constante e igual ao valor obtido para U_{ri} A_{ri} na calibração com a resistência.....	127
Figura 76 - Massa dos reagentes nas reações R24 e R25.....	129
Figura 77 - Calor introduzido devido à alimentação do reator (Q_{alim}) nas reações R24 e R25.	129
Figura 78 - Evolução das temperaturas nas reações R21 - R25.	131
Figura 79 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R21 - R25.....	133
Figura 80 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R21 - R25.....	134
Figura 81 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R21 - R25.....	135
Figura 82 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R21 - R25. ...	136
Figura 83 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa (U_r A_r) nas reações R21 - R25.....	137
Figura 84 - Calor gerado (Q_r) nas reações R21 - R25.....	138
Figura 85 - Conversão (X) nas reações R21 - R25.....	139
Figura 86 - Monitoramento da reação R24 via AquiDtool CaloriMetry.....	140
Figura 87 - Monitoramento da reação R25 via AquiDtool CaloriMetry.....	140
Figura 88 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r) após a retirada do látex, na reação R24.....	141
Figura 89 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex na reação R25.	141
Figura 90 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r), após uma lavagem com água, na reação R24....	141
Figura 91 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex, após uma lavagem com água, na reação R25.....	141
Figura 92 - Monitoramento da reação R26 via AquiDtool CaloriMetry - coeficiente U_r A_r	142
Figura 93 - Monitoramento da reação R26 via AquiDtool CaloriMetry - vazão na camisa.	143

Figura 94 - Monitoramento da reação R26 via AquiDtool CaloriMetry - corrente I_{ag}	143
Figura 95 - Monitoramento da reação R27 via AquiDtool CaloriMetry - parte 1.....	144
Figura 96 - Monitoramento da reação R27 via AquiDtool CaloriMetry - parte 2.....	144
Figura 97 - Monitoramento da reação R27 via AquiDtool CaloriMetry - parte 3.....	145
Figura 98 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r), após uma lavagem com água, na reação R27....	146
Figura 99 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex, após uma lavagem com água, na reação R27.....	146
Figura 100 - Evolução das temperaturas nas reações R26 e R27.....	147
Figura 101 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R26 e R27.....	147
Figura 102 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R26 e R27.....	148
Figura 103 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R26 e R27.....	148
Figura 104 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R26 e R27. ...	149
Figura 105 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R26 e R27.....	149
Figura 106 - Calor gerado (Q_r) nas reações R26 e R27.....	150
Figura 107 - Conversão (X) nas reações R26 e R27.....	150
Figura A1 - Dimensões do reator utilizado na síntese dos látices.....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da potência aplicada durante a calibração.	59
Tabela 2 - Formulação utilizada nas reações R1 - R9.....	63
Tabela 3 - Dados calorimétricos das reações R1 - R8.....	64
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens de cada técnica calorimétrica.	75
Tabela 5 - Dados das polimerizações realizadas via AquiDtool CaloriMetry.....	79
Tabela 6 - Formulações utilizadas nas reações R10 - R27.....	80
Tabela 7 - Dados calorimétricos das polimerizações realizadas via AquiDtool CaloriMetry.....	123

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área (m^2)
A_c	Área para troca térmica entre a camisa e seus arredores (m^2)
A_n	Matriz de estado
A_r	Área para troca térmica entre o meio reacional e a camisa (m^2)
b_i	Parâmetros de correção utilizados no problema de otimização
C_n	Matriz de estado
Cp_{alim}	Calor específico da alimentação ($J/(g\ K)$)
Cp_c, Cp_{ref}	Calor específico do fluido refrigerante ($J/(g\ K)$)
Cp_{H_2O}	Calor específico da água ($J/(g\ K)$)
Cp_M	Calor específico do monômero ($J/(g\ K)$)
Cp_P	Calor específico do polímero ($J/(g\ K)$)
Cp_r	Calor específico total dos componentes químicos no interior do reator ($J/(g\ K)$)
d_h	Diâmetro hidráulico (m)
d_{imp}	Diâmetro do impelidor (m)
h	Altura (m)
HID	Massa de hidroquinona adicionada à cápsula (g)
I_{ag}	Corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (A)
LA	Massa de látex adicionada à cápsula (g)
m_c	Massa de fluido refrigerante presente no interior da camisa (g)
m_{H_2O}	Massa de água presente no reator (g)
m_M	Massa de monômero presente no reator (g)
m_P	Massa de polímero presente no reator (g)
m_r	Massa do meio reacional presente no reator (g)
m_{rea}	Massa de monômero que reagiu (g)
m_{SNP}	Massa de sólidos não poliméricos presente no reator (g)
\dot{m}_{alim}	Vazão mássica de alimentação (g/s)
\dot{m}_{ref}	Vazão mássica de fluido refrigerante (g/s)
$m_c Cp_c$	Capacidade calorífica do fluido refrigerante presente no interior da camisa (J/K)
$m_i Cp_i$	Capacidade calorífica de cada componente químico “ i ” presente no reator (J/K)

$m_r C_{p_r}$	Capacidade calorífica total dos componentes químicos no interior do reator (J/K)
$m_{re} C_{p_{re}}$	Capacidade calorífica dos componentes do reator (parede, agitador) (J/K)
N_{imp}	Velocidade do impelidor ($1/s$)
Q_{alim}	Calor introduzido devido à alimentação do reator (W)
Q_{ag}	Calor adicionado ao reator devido à agitação (W)
Q_c	Calor trocado através da camisa de refrigeração (W)
Q_{max}	Calor total que seria gerado se a reação tivesse 100 % de conversão (W)
Q_{pc}	Calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa (W)
Q_{pr}	Calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator (W)
Q_{pri}	Calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator - inicial
Q_r	Calor gerado pela reação de polimerização (W)
Q_{res}	Calor dissipado pela resistência elétrica (W)
R, r	Raio (m)
Re_r	Número de Reynolds do líquido dentro do reator
Re_c	Número de Reynolds do líquido dentro da camisa
R_p	Velocidade de polimerização (g/s)
RS	Massa de resíduo seco (g)
t	Tempo (s)
T_{amb}	Temperatura ambiente ($^{\circ}C$)
T_c	Temperatura do fluido refrigerante que circula no interior da camisa ($^{\circ}C$)
T_{ce}	Temperatura do fluido refrigerante na entrada da camisa ($^{\circ}C$)
T_{cs}	Temperatura do fluido refrigerante na saída da camisa ($^{\circ}C$)
T_r	Temperatura do reator ($^{\circ}C$)
U_c	Coeficiente de troca térmica entre a camisa e seus arredores ($W/(K\ m^2)$)
U_r	Coeficiente de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($W/(K\ m^2)$)
$U_c A_c$	Coeficiente global de troca térmica entre a camisa e seus arredores (W/K)
$U_r A_r$	Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa (W/K)

$U_{rf} A_{rf}$	Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - final
$U_{ri} A_{ri}$	Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - inicial
V	Volume (m^3)
v_c	Velocidade do líquido dentro da camisa (m/s)
X	Conversão
X_{calor}	Conversão obtida a partir de dados calorimétricos
X_{grav}	Conversão obtida a partir de medidas gravimétricas
y	Variável de saída
y_M	Fração volumétrica de monômero
z_{H_2O}	Fração mássica de água
z_M	Fração mássica de monômero
z_P	Fração mássica de polímero
z_{SNP}	Fração mássica de sólidos não poliméricos

Letras gregas

ε_k	Variável dinâmica que representa a função desconhecida k
$(-\Delta H)$	Entalpia de polimerização do monômero (J/g)
ρ_c	Massa específica do líquido dentro da camisa (kg/m^3)
ρ_{H_2O}	Massa específica da água (kg/m^3)
ρ_M	Massa específica do monômero (kg/m^3)
ρ_P	Massa específica do polímero (kg/m^3)
ρ_r	Massa específica do líquido dentro do reator (kg/m^3)
η_c	Viscosidade do líquido dentro da camisa ($Pa\ s$)
η_{H_2O}	Viscosidade da água ($Pa\ s$)
η_M	Viscosidade do monômero ($Pa\ s$)
η_r	Viscosidade do líquido dentro do reator ($Pa\ s$)
θ	Parâmetro de ajuste do observador de estado
φ	Parâmetro de ajuste da equação do $U_r A_r$
Φ_p	Fração de sólidos relativa

Siglas

BA, BuA	Butyl acrylate - Acrilato de butila
Bu-cal	Interpolação entre $U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$ em função da conversão
CMC	Concentração micelar crítica
DSC	Differential scanning calorimeter - Calorimetria diferencial de varredura

DTA	Differential thermal analysis - Análise térmica diferencial
Es-grav	Calorimetria adaptativa sem o modelo do $U_r A_r$
Es-Tcs	Combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor: monitoramento sem a coleta de amostras
KPS	Potassium persulfate - Persulfato de potássio
MAA	Methacrylic acid - Ácido metacrílico
MMA	Methyl methacrylate - Metacrilato de metila
Ot-grav	Calorimetria adaptativa
PID	Proportional integral derivativo
PS	Polystyrene - Poliestireno
PVAc	Polyvinyl acetate - Poli (acetato de vinila)
PVC	Polyvinyl chloride - Poli (cloreto de vinila)
SLS	Sodium lauryl sulfate - Lauril sulfato de sódio
Sty	Styrene - Estireno
UA-cst	Estimativa da conversão com $U_r A_r$ constante e igual a $U_{ri}A_{ri}$
VAc	Vinyl acetate - Acetato de vinila

RESUMO

No presente trabalho um reator encamisado de aço inoxidável, do tipo tanque agitado, com volume interno de 5 litros foi instrumentado para operar como um reator calorimétrico. Desenvolveu-se e implementou-se um algoritmo para a medição da vazão de fluido refrigerante e também uma metodologia capaz de identificar a perda de estabilidade do látex. Um sistema supervisor capaz de efetuar o controle de temperatura do reator e estimar a conversão de polimerizações em tempo real foi elaborado. Através do supervisor AquiDtool CaloriMetry (ferramenta de aquisição de dados e calorimetria) foi possível definir um *set point* de temperatura ou seguir uma trajetória de referência. Desenvolveu-se também uma metodologia baseada em uma combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor para se efetuar a estimativa da conversão em linha, sem a retirada de amostras e assumindo um comportamento variável de $U_r A_r$. Da calorimetria de fluxo de calor tem-se a estimativa do $U_r A_r$ e da calorimetria de balanço de calor a estimativa do Q_{pc} e da T_{cs} . Melhores resultados foram obtidos trabalhando-se com uma alta vazão de fluido refrigerante na camisa, no entanto, apesar da perda do significado físico na estimativa do Q_{pc} e do $U_r A_r$ em algumas polimerizações realizadas em baixa vazão, bons resultados foram obtidos com relação ao calor gerado e a conversão. Isto indica que o uso do balanço de energia da camisa é viável e pode ser aplicado para um intervalo bastante grande de valores de vazão na camisa. A aplicação em tempo real da “calorimetria adaptativa” ou de uma interpolação entre $U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$ em função da conversão é inviável. Pode-se dizer que a inclusão de valores experimentais da conversão desqualifica a técnica calorimétrica como método para a estimativa da conversão, uma vez que a conversão estimada é utilizada somente para determinar os estados não identificados pela técnica gravimétrica. A presença de inibidores e retardadores é suficiente para impedir o uso do $U_{rf} A_{rf}$ de uma reação anterior, já que estes são freqüentemente as causas da irreprodutibilidade de reações de polimerização via radicais livres. A relevância do trabalho apresentado está no fato de se efetuar a estimativa da conversão em tempo real utilizando somente técnicas calorimétricas e sem se preocupar com a reprodutibilidade das reações. As técnicas foram validadas tanto em processo semicontínuo quanto em batelada. A presença de inibidores, de perturbações e o efeito da vazão de fluido refrigerante também foram analisadas.

Palavras-chave: calorimetria; monitoramento; reatores de polimerização.

ABSTRACT

In this work a jacketed stainless steel tank reactor with an internal volume of 5 liters was instrumented to operate as a calorimetric reactor. An algorithm to measure the flow rate of the cooling fluid and also a methodology to identify the stability lost of the latex were developed and implemented. A supervisory system able to control the reactor temperature and to estimate the polymerization conversion in real-time was elaborated. Through the supervisory *AquiDtool CaloriMetry* (tool for data acquisition and calorimetry) was possible to determine a set point temperature or follow a reference trajectory. It was also developed a methodology based on a combination between the heat flow and heat balance calorimetry to estimate the on-line conversion without withdraw samples and assuming a variable behavior of $U_r A_r$. Heat flow calorimetry was employed to estimate $U_r A_r$ and the heat balance calorimetry to estimate Q_{pc} and T_{cs} . Better results were obtained with a high flow rate of the cooling fluid in the jacket. Despite the loss of physical significance in estimating the Q_{pc} and $U_r A_r$ in some polymerizations carried out in low flow rate, good results were obtained with relation to the heat generated and the conversion. This indicates that the use of the energy balance of the jacket is practicable and it can be applied to a very large range of cooling fluid flow rate values in the jacket. The real-time application of “adaptive calorimetry” or interpolation between $U_{ri} A_{ri}$ and $U_{rf} A_{rf}$ in function of the conversion is impracticable. The inclusion of experimental conversion values disqualify the calorimetric technique as a method for estimating the conversion, since the estimated conversion is used only to determine the states not identified by gravimetric technique. The presence of inhibitors and retardants is sufficient to prevent the use of $U_{rf} A_{rf}$ from a previous reaction since these are often the cause of run-to-run irreproducibility of free radical polymerization. The relevance of the presented work is in fact to estimate the conversion in real-time using only calorimetric techniques and with no concerning about the reactions reproducibility. The techniques were validated in both batch and semicontinuous processes. The presence of inhibitors, disturbance and the effect of the flow rate of the cooling fluid in the jacket were also analyzed.

Keywords: calorimetry, monitoring, polymerization reactors.

1. INTRODUÇÃO

Reações de polimerização são em sua grande maioria exotérmicas. Elas liberam certa quantidade de energia que, uma vez quantificada, pode ser usada para inferir valiosas informações referentes ao avanço da reação. Utilizando técnicas calorimétricas é possível estimar a velocidade de reação e a conversão através dos balanços de massa e energia do reator. Esta é uma ferramenta muito útil no monitoramento de reações de polimerização exotérmicas, já que é não invasiva, permite medidas rápidas e contínuas e apresenta um baixo custo para sua implementação.

Apesar de ser possível a coleta de amostras periódicas em reatores de menor porte, isto nem sempre é possível em reatores de polimerização, seja pela viscosidade do meio, como pela heterogeneidade deste e, em alguns casos, pela pressurização do reator. Portanto, a técnica calorimétrica pode permitir que se extraiam informações valiosas referentes à evolução da reação que de outra maneira poderiam ser perdidas.

O fluxo de calor entre o meio reacional e o fluido refrigerante que circula no interior da camisa pode ser determinado aplicando-se calorimetria de fluxo de calor e/ou calorimetria de balanço de calor. Em calorimetria de fluxo de calor, assume-se que a temperatura da camisa é dependente da temperatura do reator e considera-se que a mesma não tenha dinâmica própria. Já em calorimetria de balanço de calor, o balanço de ambos, do reator e da camisa, são avaliados, porque a dinâmica da camisa é considerada (Gesthuisen et al., 2005).

Durante reações de polimerização a viscosidade do meio reacional pode aumentar drasticamente podendo ocorrer o acúmulo de polímero na parede do reator. Esta característica típica de muitas polimerizações afeta a transferência de calor. Como em calorimetria de balanço de calor, o fluxo de calor medido, é independente das mudanças nas propriedades da transferência de calor durante a reação, esta técnica apresenta algumas vantagens para o estudo de reações de polimerização.

Por outro lado, em calorimetria de balanço de calor as temperaturas da entrada e da saída da camisa precisam ser conhecidas, levando ao uso de uma vazão de fluido refrigerante na camisa razoavelmente baixa para se obter uma diferença mensurável $\Delta T_c = (T_{ce} - T_{cs})$. Esta característica está em contradição com o fato de que para se obter um controle de temperatura eficiente (rápido) do reator a vazão através da camisa deve ser alta (Fortini, 2006).

Já a calorimetria de fluxo de calor requer a determinação do coeficiente global de troca térmica $U_r A_r$, como sendo função das propriedades do meio reacional, para que seja possível avaliar corretamente o balanço de energia. Onde $U_r A_r$ é o produto do coeficiente de troca térmica entre o meio reacional e o fluido refrigerante na camisa e a área de contato entre o meio reacional e a parede do reator. Em calorimetria de fluxo de calor por causa da alta vazão de fluido refrigerante, que normalmente é empregada em reatores calorimétricos comerciais, a diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa pode ser desprezada.

Reatores convencionais em escala laboratorial apresentam diversos pontos que não são comuns a reatores calorimétricos comerciais, tais como a utilização de água como fluido refrigerante e um tempo de residência relativamente alto na camisa. Além disso, o sistema de controle de temperatura, normalmente, não é tão eficiente quanto o de calorímetros comerciais, podendo causar oscilações indesejadas de temperatura. A aplicação de técnicas calorimétricas em um reator convencional em escala laboratorial permite uma maior utilização da técnica calorimétrica em centros de pesquisa, desenvolvimento da indústria e da academia, já que reatores calorimétricos comerciais têm um preço muito elevado tendo sua aplicação restrita a centros de pesquisa de grande porte.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o emprego de técnicas calorimétricas para a estimativa da conversão em reações de polimerização exotérmicas, visando o monitoramento em linha desta variável, em um reator convencional em escala laboratorial. Para tanto é utilizado um reator encamisado de aço inoxidável com volume interno de 5 litros, instrumentado para operar como um reator calorimétrico.

É apresentado um aplicativo denominado AquiDtool CaloriMetry (ferramenta de aquisição de dados e calorimetria) que integra interface gráfica com o usuário, leitura de medidas de temperatura, vazão e corrente elétrica, controle de temperatura e resolução de modelos matemáticos. Duas questões muito importantes tanto para o controle de temperatura quanto para a estimativa da conversão, através de técnicas calorimétricas, foram analisadas, uma delas é o efeito da vazão do fluido refrigerante, que está relacionado com a quantidade de calor que pode ser retirado diretamente através da camisa. A outra se refere à presença de perturbações, ou seja, situações em que as temperaturas não seguem um comportamento dinâmico específico. Para a estimativa da conversão em tempo real sem a coleta de amostras, foi desenvolvida e

implementada uma técnica de monitoramento que realiza uma combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor.

Os objetivos específicos são:

- Montar um sistema de aquisição de temperatura, de medição da vazão de fluido refrigerante na camisa e da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação;
- Elaborar uma interface gráfica amigável com o usuário para que seja possível efetuar a estimativa em tempo real da conversão da polimerização.
- Projetar e validar o controlador de temperatura;
- Realizar reações de polimerização em emulsão em batelada utilizando técnicas calorimétricas e gravimétricas visando o monitoramento da reação;
- Aplicar diferentes técnicas calorimétricas: calorimetria de balanço de calor e/ou calorimetria de fluxo de calor em condições isotérmicas e/ou isoperibólicas.
- Avaliar o efeito da vazão de fluido refrigerante na estimativa da conversão em cada caso.
- Analisar o efeito causado pela presença de perturbações na estimativa da conversão.
- Aplicar as metodologias disponíveis na literatura para a estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ (coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - inicial), especialmente a apresentada por Othman (2000) utilizando observadores de estado.
- Aplicar as metodologias apresentadas por Sáenz de Buruaga (1998) e Févotte et al. (1996) para a estimativa da conversão durante polimerizações em batelada. A diferença entre estas duas técnicas é que a “calorimetria adaptativa” apresentada por Févotte et al. (1996) não depende do $U_{rf} A_{rf}$ (coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - final) para efetuar a atualização do $U_r A_r$. Entretanto, depende da retirada de amostras do meio reacional e de sua rápida análise para a inserção do valor experimental da conversão no problema de otimização.
- Validar as técnicas através da aplicação em processos semicontínuos, avaliando-se também o efeito da vazão de fluido refrigerante na camisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Calorimetria e polimerização em emulsão

A produção de polímeros com qualidade pré-especificada requer um contínuo monitoramento e controle do processo, para assegurar que as propriedades do produto não se desviem do que se deseja. Neste contexto, a calorimetria é uma das técnicas utilizadas para o monitoramento em linha de reações de polimerização. Definida como sendo a medida do consumo ou liberação de energia que acompanha um sistema em reação (incluindo mudança de fase), sob condições que permitam que todas as taxas do processo sejam medidas e posteriormente estudadas.

Os principais atributos da calorimetria são a sua simplicidade e o baixo custo. Devido a sua natureza não invasiva, as medidas não afetam a reação, são rápidas e contínuas. No entanto, esta técnica não dá medidas diretas nem da velocidade de polimerização, nem da composição, mas estas podem ser obtidas através dos dados calorimétricos. Para outros sensores (com exceção das técnicas espectroscópicas) é necessário tomar amostras do reator e injetá-las em um dispositivo que mede uma propriedade do polímero (densímetro, cromatógrafo de gases, etc.). O principal inconveniente apresentado por estes tipos de sensores é que só permitem medidas experimentais discretas. Além disso, existe o problema do atraso entre o momento em que se realiza a amostragem e o momento em que se dispõe dos resultados da análise da amostra.

Elizalde et al. (2005) compararam o desempenho de duas técnicas não invasivas (calorimetria e espectroscopia Raman) para o monitoramento de polimerizações em emulsão com altos teores de sólidos em semi-batelada. Dois sistemas reacionais foram estudados: VAc/BA e BA/MMA. Ambas as técnicas predisseram a conversão global com precisão, no entanto, a espectroscopia Raman mostrou-se mais precisa que a calorimetria para a predição da conversão instantânea e da concentração de monômero livre. Entretanto, segundo os autores, o custo para a aplicação da técnica calorimétrica é muito menor, além disso, as medidas são mais rápidas.

Uma vez que a calorimetria visa determinar a geração de calor de uma reação, ela encontra vasto uso em processos químicos, em especial em reações de polimerização que são essencialmente, exotérmicas. Pode-se dizer que a maior prioridade da calorimetria é o controle de temperatura de forma a garantir uma operação segura. Reatores

industriais têm uma capacidade de eliminar calor relativamente limitada devido à relação área de troca de calor/volume ser pequena. Isto, unido com as altas entalpias das reações de polimerização e as viscosidades dos látices produzidos em muitos processos industriais, pode conduzir a situações em que ocorram disparos térmicos.

Como exemplo pode-se citar o acúmulo de monômero no reator, que pode dar lugar a situações de perigo. Este acúmulo pode ocorrer devido a diferentes fatores: variação da quantidade de inibidor no monômero, nível incorreto de iniciador, um controle ineficiente da temperatura ou a presença de impurezas no reator. Nesta situação, se produziria um produto de baixa qualidade (por exemplo, composição não desejada e baixo peso molecular) e em um caso extremo, disparos térmicos. A calorimetria em linha pode evitar estas condições potencialmente perigosas, já que o acúmulo de monômero corresponde a uma queda no calor gerado pela reação que é detectada rapidamente e pode ser corrigida mediante uma redução ou, se necessário, uma parada na adição de reagentes em processos semicontínuos.

Além destas aplicações, a calorimetria é utilizada também como ferramenta na pesquisa básica de processos químicos. Microcalorímetros termoanalíticos, análise térmica diferencial e calorímetro de varredura podem ser utilizados para a obtenção de parâmetros térmicos (medidas de calor específico e entalpia) e cinéticos (energia de ativação e constante da velocidade de reação).

Os látices sintetizados por polimerização em emulsão apresentam uma baixa viscosidade e, conseqüentemente, uma maior capacidade de dissipar o calor gerado durante a reação, se comparados à polimerização em massa. Esta propriedade permite a utilização da calorimetria como uma forma de medir e acompanhar em linha estes processos. Além disso, a síntese de polímeros através da polimerização em emulsão apresenta diversas características que a tornam atraente à aplicação em larga escala. A vantagem mais marcante desta técnica é a possibilidade de se obter polímeros a elevadas velocidades de polimerização e de grande peso molecular. Uma outra vantagem, do ponto de vista ambiental, é que as emulsões utilizam água como meio de dispersão, evitando-se, assim, o uso de solventes orgânicos, geralmente tóxicos e inflamáveis. Porém, os sensores em linha para polimerização em emulsão são, na prática, mais difíceis de serem desenvolvidos, pois os látices são sistemas multifásicos termodinamicamente instáveis e pode ocorrer a coagulação das partículas de látex, causando o fechamento de tubos, válvulas e bombas.

Uma característica importante da emulsão é sua natureza multifásica, com três fases distintas coexistindo no interior do reator: as partículas de polímeros inchadas pela presença de monômero em seu interior e as gotículas de monômero, ambas estabilizadas pelo emulsificante, e o meio de dispersão, geralmente água. Como consequência, o mecanismo global da polimerização é o resultado da interação dos processos que ocorrem em cada uma destas fases e dos fenômenos de difusão das diversas espécies presentes entre as fases.

A polimerização em emulsão é um processo no qual uma dispersão de um monômero ou mistura de monômeros é convertida por polimerização via radicais livres em uma dispersão estável de partículas de polímero. Em alguns casos, o látex assim formado é meramente um produto intermediário, passando ainda por um estágio de coagulação para fornecer o polímero desejado (por exemplo, o PVC). Entretanto, pode-se utilizar o próprio látex, após algum processamento, como produto final (por exemplo, o PVAc).

Os ingredientes típicos da polimerização em emulsão incluem água, um ou mais tipos de monômeros, emulsificante (também conhecido como tensoativo ou surfatante) e iniciador. Aditivos podem ser acrescentados à reação (agentes de transferência de cadeia, por exemplo, para controlar o peso molecular). O emulsificante é adicionado ao reator de tal forma que sua concentração esteja acima da concentração micelar crítica (CMC), formando assim, as micelas. O monômero, essencialmente insolúvel na fase aquosa, é estabilizado pelo emulsificante formando as gotículas de monômero. Estas gotículas funcionam como um reservatório de monômero que chega ao local da polimerização por difusão em água.

Quando o iniciador se decompõe em radicais livres (geralmente um mol de iniciador dá origem a dois mols de radicais livres), estes reagem com o monômero contido na fase aquosa (em pequenas quantidades) formando centros ativos. Esta nova molécula, então altamente instável no meio aquoso, entra em uma micela dando origem a uma partícula de polímero inchada pela presença de moléculas de monômeros (nucleação micelar). Com o aumento da área superficial da partícula de polímero, maior quantidade de emulsificante é necessária para estabilizá-la. Assim, as micelas são, pouco a pouco, consumidas até desaparecerem por completo, o que caracteriza o fim do estágio I da reação. A partir deste momento, as gotículas de monômero continuam fornecendo moléculas de monômero para as partículas de polímero, mantendo constante a concentração de monômero nestas partículas, até serem totalmente consumidas (fim do estágio II). Com o fim das

gotículas de monômero, a concentração de monômero contido dentro das partículas do polímero deixa de ser constante, decrescendo ao longo da reação. Uma introdução geral ao estudo de polímeros pode ser vista em Mano (1985). Uma descrição detalhada dos aspectos fundamentais e mecanísticos sobre o processo de polimerização em emulsão são apresentados por Gilbert (1995).

2.2. Reatores calorimétricos

Uma grande variedade de calorímetros, para diversas condições operacionais foram projetados. Eles podem ser classificados de acordo com suas concepções ou ainda pelo método de controle de fluxo de calor e o modo operacional: calorímetros isotérmicos e não-isotérmicos (adiabático, isoperibólico ou oscilatório). Neste trabalho tem-se interesse por calorímetros de projeto simples para os quais os dados podem ser tratados de maneira direta e rápida e, em particular, em um método de interpretação de dados que pode ser implementado diretamente em plantas industriais.

Com estas restrições omitiu-se o projeto de microcalorímetros (volumes de aproximadamente 20 μL) incluindo DTA e DSC. As condições operacionais em microcalorímetros não podem ser comparadas com as de grandes reatores (em termos de transferência de calor, controle de temperatura, e efeitos da agitação). Os microcalorímetros encontram aplicação na medida da evolução do calor integral e fornecem uma estimativa dos parâmetros cinéticos e termocinéticos da polimerização. Eles são usados para detectar efeitos endotérmicos ou exotérmicos em amostras. O princípio de detecção destes efeitos é baseado no resfriamento ou aquecimento da amostra o que causa sua solidificação ou amolecimento, respectivamente.

Calorimetria adiabática: os calorímetros adiabáticos encontram pouca aplicação em reatores de escala industrial. O projeto de um reator adiabático é relativamente simples. Mantendo a temperatura dos arredores aproximadamente igual à temperatura do reator ou através de um isolamento térmico, não há trocas de calor com os arredores. A grande vantagem deste projeto é que a variação da temperatura do reator é proporcional à variação da conversão. Desta forma, calorímetros adiabáticos podem ser usados para o levantamento de parâmetros cinéticos (constantes de velocidades de reação globais) e de dados termodinâmicos (entalpias de reação). Além disso, não há necessidade de se modelar as perdas para os arredores, nem mesmo as trocas de calor com a camisa de refrigeração. Entretanto, à medida que o tamanho do

reator aumenta, e que uma maior quantidade de energia passa a ser gerada pela reação, o controle de temperatura torna-se uma questão mais complexa. Nestes casos, um isolamento térmico eficiente ou o aquecimento dos arredores do reator seria impraticável.

Mosebach e Reichert (1997) abordaram a determinação de dados cinéticos e termodinâmicos em polimerizações via radicais livres através da calorimetria adiabática. O sistema estudado foi a polimerização de MMA em solução, suspensão, e emulsão.

Calorimetria isoperibólica: nos reatores calorimétricos operados em condições isoperibólicas a temperatura da camisa é mantida constante e a temperatura do reator não é controlada. Do ponto de vista de sua construção e operação, o reator isoperibólico é o tipo mais simples de calorímetro, pois é necessário manter somente a temperatura da camisa constante. Além disso, se a vazão de fluido refrigerante for alta e se a velocidade de reação permanecer moderada, este projeto é suficiente, em alguns casos, para eliminar diretamente através da camisa o calor libertado pela reação.

Calorimetria isotérmica: a forma mais simples de interpretar os dados fornecidos por um calorímetro, assim como o modo mais eficiente de manter níveis seguros de operação é através da condição isotérmica. Em reatores isotérmicos, a temperatura do reator é controlada dentro de uma estreita faixa em torno de um valor recomendado. Calorímetros isotérmicos apresentam vantagens com relação a calorímetros não-isotérmicos. Eles possuem um considerável potencial para serem aplicados em processos industriais (ao contrário de reatores adiabáticos). Do ponto de vista das condições operacionais do processo e dos estudos cinéticos, a interpretação dos resultados é mais direta se a temperatura permanecer constante.

A maior dificuldade no uso de calorímetros não-adiabáticos (isotérmico ou isoperibólico) é a atualização do coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa. O $U_r A_r$ é formado pelo produto do coeficiente de troca térmica entre o meio reacional e o fluido refrigerante na camisa U_r ($W/(K m^2)$) e a área de contato entre o meio reacional e a parede do reator A_r (m^2).

O coeficiente $U_r A_r$ deve ser atualizado durante a reação, pois o coeficiente de troca térmica U_r depende da viscosidade do meio reacional que por sua vez, é função da conversão de monômero em polímero. Além disso, A_r depende do volume do meio reacional, geometria do reator e da agitação, segundo uma relação matemática difícil de ser especificada pela necessidade de se conhecer a evolução do

volume virtual durante a reação, ou seja, conhecer a variação do volume devido ao vórtice (Zogg, 2003).

Na literatura não foi encontrada a definição do coeficiente global de troca térmica entre a camisa e seus arredores $U_c A_c$. Considerando que durante a reação as propriedades do fluido refrigerante permaneçam constantes e que não existam elevados gradientes de temperatura na camisa, não será necessário atualizar o coeficiente de troca térmica entre o fluido refrigerante e os arredores da camisa U_c , ao longo da reação. Da mesma forma, se a vazão de fluido refrigerante permanecer constante durante a reação com a camisa completamente cheia, a área de contato entre o fluido refrigerante e a parede da camisa A_c , será constante.

O fluxo de calor entre o meio reacional e o fluido refrigerante que circula no interior da camisa pode ser determinado aplicando-se:

Calorimetria de fluxo de calor: em calorimetria de fluxo de calor, assume-se que a temperatura da camisa é dependente da temperatura do reator e considera-se que a mesma não tenha dinâmica própria. Para aplicar calorimetria de fluxo de calor, a evolução do coeficiente global de troca térmica $U_r A_r$, precisa ser conhecida antes da reação.

Calorimetria de balanço de calor: em calorimetria de balanço de calor ambos os balanços, do reator e da camisa, são avaliados, porque a dinâmica de camisa é considerada. A equação de balanço de energia da camisa fornece informações adicionais para avaliar Q_r , entretanto, ela requer o uso das medidas de vazão de fluido refrigerante e de temperatura da entrada e saída da camisa. Além disso, o uso desta equação na estimativa de Q_r e $U_r A_r$ requer que a diferença entre a temperatura da entrada da camisa T_{ce} , e da saída da mesma T_{cs} , seja expressiva.

Para a técnica isoperibólica somente a calorimetria de fluxo de calor pode ser aplicada, enquanto que a calorimetria de balanço de calor pode ser melhor aplicada na técnica isotérmica. Em reatores pequenos, freqüentemente, só a calorimetria de fluxo de calor é usada porque a dinâmica da camisa não é mensurável. Assim $U_r A_r$ precisa ser conhecido, o que muitas vezes não é o caso. Em reatores de escala industrial, tanto a calorimetria de fluxo de calor quanto à calorimetria de balanço de calor podem ser aplicadas. Porém, como $U_r A_r$ neste caso, muito freqüentemente não é conhecido, a calorimetria de balanço de calor torna-se a única opção. Visto que ambos, o reator e a camisa, têm sua própria dinâmica, ela pode ser aplicada com sucesso.

Atualmente, não há uma técnica única para estimar simultaneamente o calor gerado pela reação de polimerização Q_r , e o

coeficiente global de troca térmica $U_r A_r$, para os diferentes tamanhos de reatores. Gesthuisen et al. (2005) dedicam-se a este problema comparando através de simulação o desempenho da calorimetria de temperatura oscilatória e a calorimetria de balanço de calor utilizando um estimador de estado para reatores de tamanho intermediário. Segundo os autores a calorimetria de temperatura oscilatória é limitada a pequenos reatores em escala laboratorial. Grandes reatores podem apresentar problemas de agitação e gradientes de temperaturas dentro do reator o que dificultaria a distinção entre oscilações de temperatura e ruído. O filtro de Kalman estendido proposto pelos autores para estimar Q_r e $U_r A_r$ simultaneamente (Krämer et al., 2003; Krämer e Gesthuisen, 2005) não é observável quando a temperatura da camisa é igual a do reator, $T_c = T_r$. Este caso tende a ser exatamente a faixa de operação da calorimetria de temperatura oscilatória.

Tietze et al. (1996), apresentou uma aplicação da calorimetria de temperatura oscilatória para a polimerização via radicais livres em semi-batelada de monômeros acrílicos em solução que pode ser utilizada para determinar em linha o valor do $U_r A_r$ e do Q_r . O cálculo do balanço de energia do reator foi executado em dois passos: no primeiro passo o valor do coeficiente global de troca térmica foi calculado a partir das oscilações de temperatura e no segundo passo o balanço de energia do reator foi considerado sem as contribuições das oscilações de calor e Q_r foi calculado. Observou-se um aumento no valor do $U_r A_r$ durante o período de semi-batelada, devido ao aumento da área para troca térmica entre o meio reacional e a camisa. No período de batelada subsequente, houve uma diminuição no valor do $U_r A_r$ por causa do aumento da viscosidade o que é uma característica dos monômeros acrílicos. Dois reatores em escala laboratorial foram utilizados e as características da calorimetria de temperatura oscilatória foram obtidas adicionando-se uma pequena oscilação senoidal a temperatura do reator. De uma forma geral as oscilações de temperatura podem ser obtidas impondo-se uma variação senoidal para o valor desejado da temperatura do reator. Isto pode ser alcançado por meio de um sistema de controle de temperatura externo ou gerando uma variação de energia dentro do reator, utilizando-se uma resistência elétrica e mantendo a temperatura do reator no valor desejado (De Luca e Scali, 2002).

O uso da calorimetria em linha para a estimativa conjunta da geração de calor e do coeficiente global de troca térmica em reatores de polimerização é encontrado no trabalho de Freire (2003). Uma cascata de observadores de estado não-lineares é utilizada juntamente com a equação de balanço de energia e medidas de temperatura do reator para

estimativa seqüencial de Q_r e $U_r A_r$ durante operação semicontínua. A principal vantagem da calorimetria em cascata é sua capacidade de estimar com precisão as variáveis na presença de perturbações externas (Freire et al., 2004). Para o caso de reações em batelada foi proposto o uso de oscilações periódicas na temperatura da camisa (calorimetria de temperatura oscilatória) e um observador de estado não-linear do tipo filtro de Kalman baseado na equação de balanço de energia do reator. Um aspecto importante do uso de observadores de estado neste caso, é que as estimativas fornecidas pelo modelo tornam-se independentes dos valores iniciais das variáveis estimadas. Isso significa que não é necessário determinar o valor do $U_r A_r$ no início da reação, além disso, não requer informação sobre a fonte de aquecimento (Freire e Giudici, 2004).

Févotte et al. (1996) descreve uma estratégia, referida pelos autores como calorimetria adaptativa, para a determinação da conversão durante polimerizações em batelada (Févotte, 1998a). Neste método, dados calorimétricos são combinados com medidas gravimétricas ocasionais utilizadas para atualizar o valor do coeficiente de troca térmica U_r e das perdas globais para os arredores do reator Q_{pr} . Os parâmetros desconhecidos são corrigidos como uma função da conversão, introduzindo-se alguns parâmetros que são otimizados através do critério dos mínimos quadrados da diferença entre os dados gravimétricos (obtidos *off-line*) e as estimativas de conversão fornecidas pelo modelo. Entretanto, no caso de reatores de escala industrial, esta técnica não é apropriada, uma vez que ela se baseia na análise de amostras do produto, o que deve ser evitado no monitoramento de processos industriais.

Uma estratégia para a determinação em linha das conversões globais e individuais juntamente com o número médio de radicais por partícula durante a copolimerização em emulsão do sistema MMA/VAc, utilizando calorimetria, medidas gravimétricas (Févotte et al., 1996) e observadores de estado não-lineares foi apresentada por Févotte et al. (1998b). Os resultados obtidos mostram que mesmo com um modelo aproximado do processo, é possível obter estimativas confiáveis sobre a evolução da reação de polimerização.

Sáenz de Buruaga (1998) utiliza a calorimetria como sensor em linha para desenvolver diferentes estratégias de controle de reatores de polimerização em emulsão que levem em conta as especificações de segurança (Sáenz de Buruaga et al., 1996), máxima velocidade de produção e qualidade do produto (Sáenz de Buruaga et al., 1997). Para tanto foi utilizado um reator calorimétrico comercial da marca Mettler-

Toledo modelo RC1. O mesmo permite a operação em três modos: adiabático, isoperibólico e isotérmico, sendo que na maioria dos experimentos foi utilizado o modo isotérmico, utilizando um tempo de amostragem de 10 s para a temperatura do reator, e óleo de silicone como fluido refrigerante na camisa. O valor inicial e final do coeficiente global de troca térmica foi calculado a partir de uma calibração. O reator calorimétrico RC1 dispõe de uma resistência elétrica que, imersa no meio reacional, permite calcular o coeficiente $U_r A_r$ da carga inicial e final do reator, igualando a potência elétrica dissipada durante a calibração com a determinada calorimetricamente. Considerando que durante a reação para o processo semicontínuo estudado, U_r depende unicamente do teor de sólidos e que o vórtice varia unicamente com a fração de monômero alimentada, assumiu-se um comportamento variável de $U_r A_r$ no balanço de energia. Segundo Sáenz de Buruaga (1998) a avaliação do termo Q_{pr} depende da geometria (tamanho) do reator e da diferença de temperatura entre o meio reacional e o ambiente. Devido ao efeito geométrico, este termo é proporcionalmente muito menor em reatores de escala industrial que nos reatores de escala laboratorial, isso torna menos complicada a calorimetria de reação nos reatores grandes. O valor de Q_{pr} pode ser determinado com o reator carregado com um meio não reacional, resolvendo-se o balanço de energia do reator no estado estacionário na temperatura de reação. Para reatores em escala laboratorial isto pode não ser suficiente, mas é possível melhorar a reprodutibilidade mantendo as mesmas condições externas (por exemplo, eliminando correntes de ar no laboratório).

Othman (2000) propõe estratégias avançadas para o controle da composição em processos semicontínuos de polimerização em emulsão. Neste trabalho, foram aplicadas técnicas não-lineares para estimar e controlar a composição do polímero e maximizar a produtividade do processo garantindo níveis seguros de operação do reator. Considerando que a composição é um dos parâmetros mais importantes em termos da determinação das propriedades finais do polímero e que normalmente não é medida em linha, foi desenvolvido um sensor para estimar sua evolução, baseado nas medidas disponíveis do processo: as temperaturas do reator e da camisa. A estratégia de controle foi realizada em três etapas. Calorimetria foi utilizada para obter uma estimativa da conversão global do monômero e do calor gerado pela reação de polimerização. O procedimento envolve estimativas não-lineares e técnicas de otimização, baseadas somente nas medidas de temperatura do reator, da entrada e saída da camisa, e em medidas gravimétricas ocasionais. Nesta etapa destaca-se o trabalho referente à estimativa do

U_r , A_r inicial utilizando um observador de alto ganho e a estimativa do U_r , A_r inicial e Q_{pr} inicial utilizando filtro de Kalman. O procedimento apresentado pode ser aplicado a reatores grandes e também em outros tipos de reações de polimerização, como solução e suspensão. Secundariamente, um observador não-linear de alto ganho baseado no balanço material dos monômeros e na estimativa da conversão global foi empregado para estimar a evolução da composição do polímero em ambos os processos co e terpolimerização. Posteriormente, uma estratégia de controle não-linear baseada na estimativa da composição do polímero foi desenvolvida com o objetivo de manter a composição em um valor pré-definido, utilizando a vazão de alimentação do(s) monômero(s) mais reativo(s) como variável(s) manipulada(s). O controle simultâneo da composição do polímero e da concentração de monômero nas partículas de polímero também foi estudado.

Um estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho proposto por Othman (2000) e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos é exposto no trabalho de Giordani (2003). Em seu trabalho foram estudados dois sistemas reacionais, o MMA/BA/MAA e o sistema MMA/VAc. Para ambos foi feita a comparação entre as modelagens das conversões individuais via observador de estado e via redes neurais artificiais, traçando um perfil da atuação de cada modelo e de suas limitações. Seus estudos mostraram que o observador de estado avaliado apresenta, após a otimização dos seus coeficientes ajustáveis, boa concordância com os dados experimentais de conversão individual. Sendo que esta concordância foi menor para o sistema cujos monômeros eram mais solúveis em água. Por outro lado, as redes neurais artificiais mostraram bom desempenho na previsão de conversões individuais. Quando avaliadas em condições diferentes de processo (temperatura de reação e vazão de adição de pré-emulsão) e quando submetidas à variação na proporção de monômeros utilizados na formulação do látex. Desta forma, as redes neurais artificiais se prestam, com bastante eficiência, à tarefa de prever, conjuntamente com a calorimetria, a composição da cadeia polimérica em copolimerizações em emulsão.

Pereira (2005) apresenta o desenvolvimento de redes neurais artificiais para o monitoramento e controle em linha da deriva de composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização do sistema MMA/VAc (Pereira et al., 2006). Neste trabalho o autor destaca a influência das condições operacionais na obtenção de resultados através da calorimetria. As hipóteses assumidas no balanço de massa e

energia, entre elas a de que a temperatura na camisa deve ser mantida constante (condições isoperibólicas), são de extrema importância na obtenção de resultados que correspondam à realidade do sistema estudado. O não atendimento às condições estabelecidas pela metodologia empregada na obtenção dos valores do calor gerado pela reação compromete expressivamente a qualidade dos dados pertencentes ao conjunto de treinamento das redes neurais artificiais. Contudo, os resultados obtidos apresentaram um desempenho satisfatório na predição dos valores do calor gerado pela reação, o que levou a uma curva de conversão global bastante razoável.

BenAmor et al. (2002) apresentam um método para o monitoramento em linha da conversão e da composição do polímero em processos de copolimerização em emulsão. A partir da estimativa simultânea do calor gerado pela reação e do coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa utilizando somente medidas de temperaturas, de vazões de alimentação e técnicas de estimadores de estado. O método proposto está baseado no uso de uma cascata de observadores de estado não-lineares de alto ganho. A vantagem desta cascata de observadores é que ela não requer a retirada de amostras em linha nem o conhecimento prévio da dependência de $U_r A_r$ com o teor de sólidos do látex. O único termo que precisa ser conhecido é o valor inicial de $U_r A_r$. Entretanto, o sistema considerado pelos autores para estimar U_r é observável se e somente se $T_r \neq T_c$, condição esta que foi contornada assumindo $U_r = U_{ri}$ durante o estágio inicial da reação (batelada). A aplicação deste método é apresentada em reatores em escala laboratorial e piloto (250 L).

A necessidade de ajustes em ambos os termos $U_r A_r$ e Q_{pr} ao longo do processo de polimerização vem sendo solucionada através da inserção de conhecimento, seja pelo uso de um sensor extra, ou pelo uso de equações de calibração para variáveis/parâmetros estimados. Recentemente, Fontes et al. (2007) apresentaram um aplicativo com interface amigável voltado para o monitoramento da conversão de reações de polimerização, baseado em medidas calorimétricas combinadas com algoritmos genéticos para a estimação de parâmetros do balanço de energia e do modelo cinético. Além de efetuar excelente reconciliação entre T_r calculado e medido, o aplicativo mostrou-se capaz de efetuar estimativas rápidas e acuradas da conversão, mesmo em presença de período de inibição. Uma desvantagem da abordagem utilizada é o uso de equação empírica para a velocidade de reação e a impossibilidade de extrair informação calorimétrica sobre a evolução de $U_r A_r$, já que o mesmo foi tratado como um coeficiente ajustável.

Soares et al. (2007) apresentam um esquema de monitoramento e estimação de parâmetros em linha do processo de polimerização em emulsão, capaz de acompanhar em tempo real a evolução do teor de sólidos do látex (conversão de monômero) e da composição polimérica. O esquema é baseado em técnicas de calorimetria e de equilíbrio de fases, explorando os fatos de que as reações de polimerização são exotérmicas e de que os monômeros utilizados apresentam diferentes pressões de vapor. Os autores mostram que para o caso estudado, estireno/butadieno carboxilado, o $U_r A_r$ pode variar expressivamente ao longo da operação, em virtude da modificação do volume e da composição do meio (progressivamente mais viscoso).

Embora a estimativa da conversão para reações de homopolimerização em emulsão esteja bem estabelecida para reatores calorimétricos comerciais ou para reatores em escala laboratorial especialmente construídos para operar como reatores calorimétricos (alta vazão de fluido refrigerante na camisa), ainda é um desafio utilizar calorimetria para estimar a conversão em reatores convencionais em escala laboratorial. Nos quais o controle de temperatura não é tão efetivo, o tempo de residência do fluido refrigerante na camisa pode ser relativamente alto e as perdas de calor geralmente são expressivas se comparadas com o calor gerado pela reação de polimerização.

No trabalho de Esposito (2006) um reator convencional em escala laboratorial de aço inoxidável com volume interno de 5 litros foi instrumentado para operar como um reator calorimétrico. As técnicas calorimétricas isotérmica e isoperibólica foram utilizadas para determinar a conversão da polimerização em emulsão em batelada de acetato de vinila. Em Esposito et al. (2006) o procedimento adotado em condições isotérmicas aplicando calorimetria de balanço de calor apresenta a vantagem de não requerer a obtenção do coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa. Além disso, os resultados obtidos mostraram que é possível estimar a conversão de forma satisfatória mesmo com uma considerável diferença de temperatura entre a entrada e saída da camisa.

Esposito et al. (2008) analisaram também o efeito da vazão de fluido refrigerante na estimativa da conversão utilizando um observador de estado para estimar Q_r . A estimativa da conversão através da calorimetria isotérmica e isoperibólica não foi afetada de forma acentuada pela vazão de fluido refrigerante utilizando calorimetria de fluxo de calor. Enquanto que em calorimetria de balanço de calor melhores resultados foram obtidos em baixa vazão.

Finalmente, Lavanchy et al. (2004) e Fortini (2006) apresentam as adaptações necessárias para a aplicação da calorimetria de fluxo de calor em reações de polimerização em dispersão de MMA em dióxido de carbono supercrítico, utilizando calorimetria isotérmica e um reator calorimétrico modelo RC1 com volume superior a um litro. Em ambos os trabalhos o coeficiente $U_r A_r$ (inicial e final) foi estimado por calibração.

2.3. Monitoramento de reatores de polimerização

Fonseca et al. (2009) apresentam uma extensa revisão sobre os sensores desenvolvidos e utilizados em reatores de polimerização desde 1990 até 2009. O trabalho dedica-se a sensores físicos, sondas e técnicas de monitoramento de reatores de polimerização em tempo real (*on-line* ou *in-line*).

Sensor *in-line* refere-se aos dispositivos ou sondas que estão localizados dentro do processo/reator e são capazes de adquirir e transmitir continuamente dados de forma que o usuário pode monitorar e/ou controlar uma variável ou propriedade em tempo real. Por exemplo, um PT100 dentro do reator envia dados de temperatura ou uma sonda de infravermelho pode ser utilizada para a aquisição de dados relativos à composição.

Sensor *on-line* refere-se a aqueles situados próximos ao processo/reator, onde uma amostra é coletada por meio de um mecanismo de amostragem e analisada quase que continuamente. Por exemplo, uma amostra que passa por um sistema de amostragem e outro de diluição para ser analisada por cromatografia gasosa.

Em ambos os casos, os benefícios das tecnologias *on-line* e *in-line* sobre a *off-line* são muitos. As duas primeiras permitem o monitoramento (quase que) contínuo de uma propriedade/variável, enquanto que dispositivos *off-line* dão apenas um conjunto discreto de dados, de modo que significativas informações podem ser perdidas entre os instantes de amostragem. Sensores *in-line* e *on-line* podem também permitir o controle em malha fechada do processo, o que resulta em benefícios como a melhora da qualidade do produto e a redução do reprocessamento, devido à produção de produtos fora das especificações.

A maioria dos sensores mostrados no trabalho de Fonseca et al. (2009) são *hard sensors*, o que significa que estas tecnologias utilizam um *hardware* para investigar e enviar um sinal que é transformado em um resultado que pode ser lido e compreendido. Por exemplo, os dados

de um cromatógrafo e/ou espectrômetro. *Soft sensors*, por outro lado, são normalmente aqueles sensores baseados em modelos matemáticos, fenomenológicos ou estatísticos, que fazem uso de medidas que são facilmente efetuadas, como a temperatura, para inferir propriedades difíceis de serem medidas.

Os autores inicialmente apresentam as vantagens e desvantagens dos sensores comumente utilizados para a medição de algumas variáveis envolvidas na operação de reatores de polimerização (vazão, nível, pressão e temperatura). A evolução dos sensores *in-line* e *on-line* utilizados no monitoramento de propriedades como a conversão, a velocidade de polimerização, a composição, o peso molecular, entre outras, também é apresentada.

A calorimetria de reação é uma técnica não invasiva, robusta e rápida (quando comparada a técnicas de caracterização *off-line*), o que a torna ideal para o controle e monitoramento em tempo real. A grande vantagem da calorimetria de fluxo de calor é a sua alta sensibilidade com relação à diferença de temperatura entre a camisa e o meio reacional. Além disso, é uma técnica precisa que independe do fluido refrigerante e de suas propriedades. A calorimetria de balanço de calor tem uma resposta mais lenta, devido à baixa vazão de fluido refrigerante, o que a torna menos sensível às variações de temperatura com relação à calorimetria de fluxo de calor. A principal aplicação da calorimetria está na observação da reação em si. Variáveis como o calor gerado pela reação e a conversão podem ser apresentadas em tempo real aos operadores que estão localizados em uma sala de controle. Caso a operação seja realizada em malha aberta os operadores podem então tomar as medidas adequadas para o caso da existência de uma perturbação no processo.

A cromatografia é uma técnica analítica que separa uma mistura em seus componentes individuais, para posterior identificação e quantificação. Na área de polímeros, a cromatografia em fase gasosa normalmente é utilizada *off-line* para quantificar o monômero não reagido em uma amostra, o que possibilita a determinação da composição do polímero e da conversão individual. No caso de polimerizações muito rápidas, o uso deste método para a caracterização *on-line* pode ser muito lento. Uma solução neste caso seria dispor de vários equipamentos, embora o custo da implementação deste sistema possa ser muito alto. A necessidade de instalação de sistemas de amostragem e diluição de amostras, a possibilidade de entupimentos devido à formação de coágulos e o fato de as análises fornecerem apenas medidas discretas, são algumas das desvantagens desta técnica. Sem

contar que a alteração na formulação como, por exemplo, um aumento acentuado no teor de sólidos ou a troca dos monômeros, requer novas condições de operação do cromatógrafo e conseqüentemente a obtenção de novas curvas de calibração.

A cromatografia de permeação em gel é uma técnica utilizada para a determinação do peso molecular e da distribuição de pesos moleculares de polímeros. Nos últimos anos, esta técnica tem sido acoplada a outras técnicas para o monitoramento da evolução do peso molecular ou de outras características da polimerização. A principal desvantagem da cromatografia de permeação em gel como ferramenta *on-line* é o tempo necessário para a realização das análises. Equipamentos que têm a capacidade de superar este problema estão sendo desenvolvidos, entretanto, a resolução e a sensibilidade podem ser comprometidas.

A medição *on-line* da condutividade elétrica pode ser uma maneira econômica de se monitorar uma reação de polimerização em emulsão, uma vez que esta propriedade pode estar relacionada às mudanças nas concentrações iônicas. Como, por exemplo, mudanças na concentração de emulsificante, que por sua vez pode dar informações relacionadas com a nucleação de partículas e a cinética da polimerização.

A densimetria pode ser aplicada na maioria dos reatores (batelada, semicontínuo e contínuo). Densímetros comerciais têm apresentado melhorias em seu projeto, podendo inclusive efetuar a aquisição contínua da densidade. Alguns equipamentos são equipados com controlador de temperatura e um sistema de amostragem que enche e limpa automaticamente a célula, bem como um sistema para secar a mesma imediatamente após o ciclo de medição. Trabalhos recentes têm focado na miniaturização destes sensores, exigindo assim pequenas quantidades de amostra para se medir a densidade. Algumas limitações da técnica são a separação de fases no densímetro, a presença bolhas de gás, a estabilidade térmica da amostra, o ataque da bomba do sistema de amostragem pelos monômeros e a necessidade de uma função para a densidade de homo e copolímeros. No caso de processos de polimerização, as medições de densidade podem ser usadas para estimar a conversão. No entanto, uma estimativa direta da conversão só pode ser obtida no caso de homopolimerizações, caso contrário uma estimativa da composição é necessária.

Por diversas razões, os sensores de fibra óptica tornaram-se populares na realização de estudos e pesquisas sobre processos químicos. Principalmente, entre estas razões, está à capacidade de serem

empregados em ambientes onde sensores convencionais não podem ser utilizados. Eles são resistentes a altas temperaturas e a produtos químicos, bem como são imunes a interferências eletromagnéticas, são leves, não invasivos e não ocupam muito espaço. Portanto, os sensores de fibra óptica constituem uma poderosa ferramenta no monitoramento *on-line* de processos de polimerização. Uma das aplicações mais atraentes que a tecnologia de fibra óptica tem encontrado nas últimas décadas é na área de espectroscopia Raman.

O espalhamento de luz é uma técnica bem conhecida na caracterização de macromoléculas. É baseada no espalhamento da luz que resulta da incidência de um feixe de luz sobre um pedaço de matéria. A luz pode ser absorvida ou espalhada, ou ambos, dependendo do comprimento de onda da luz e das propriedades ópticas do material. A densidade de espalhamento será, então, uma função dos índices de refração do material e do meio, bem como de outras propriedades do material. A maioria das medidas de espalhamento de luz é realizada utilizando-se a luz visível e, portanto, o espalhamento é geralmente observado em materiais heterogêneos (isto é, devido a flutuações da densidade local ou devido à heterogeneidade óptica, como em dispersões). Exemplos de medidas que podem ser obtidas a partir do espalhamento de luz são o tamanho de partícula, o peso molecular, as transições de fase em polímeros e as mudanças na conformação de polímeros.

Em geral, o espalhamento de luz dinâmico não exige calibração, possui relativa insensibilidade com relação à concentração da amostra e possibilita medidas relativamente rápidas, tornando-se assim uma boa ferramenta para o controle de qualidade. As desvantagens incluem a sensibilidade às partículas grandes, dificuldade na caracterização da distribuição de tamanho de partícula multimodal e o uso de funções matemáticas relativamente complexas em sua base teórica. Além de limites de resolução e dispersibilidade e da importância da limpeza durante a diluição da amostra. Estas desvantagens representam um problema se o objetivo for a aplicação desta técnica em tempo real.

A turbidimetria é uma técnica que também pode ser usada para se estimar indicadores de tamanho de partícula, estabilização e floculação de dispersões. Esta tem provado ser uma técnica simples e confiável para se obter informações *on-line* sobre a distribuição de tamanho de partícula.

O índice de refração é uma importante propriedade óptica dos polímeros. É essencialmente definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz através do material em questão.

Este índice pode ser usado no monitoramento da concentração de um reagente específico ao longo de uma reação. A medição do índice de refração permite estimar a conversão e também a detecção da temperatura de transição vítrea em alguns casos.

A espectroscopia dielétrica é uma técnica baseada na medição das propriedades dielétricas dos materiais, tais como a permissividade dielétrica, que pode fornecer informações sobre diferentes movimentos moleculares e processos de relaxamento. Uma das principais vantagens da espectroscopia dielétrica é a ampla gama de frequências que pode ser coberta, o que significa que eventos moleculares em muito baixas ou muito altas frequências podem ser estudados. Apesar do fato de uma grande quantidade de informações poderem ser obtidas a partir desta técnica, ela teve um lento progresso nas últimas décadas, devido às limitações na instrumentação e da complexidade para se efetuar medidas precisas em toda a gama de frequências. Atualmente, existem espectrômetros comerciais que podem cobrir toda a gama de frequências e são capazes de medir a permissividade dielétrica eficientemente.

A espectroscopia de fluorescência é uma das técnicas que têm demonstrado um grande crescimento na última década. Atualmente ela é usada em várias áreas, incluindo biologia, química, medicina e física. Esta técnica envolve moléculas sensíveis que emitem luz quando são excitadas por um mecanismo físico, químico ou mecânico. As moléculas capazes de emitir fluorescência são chamadas de sondas fluorescentes, fluoróforos ou corantes fluorescentes. Algumas das vantagens desta técnica são a alta sensibilidade em comparação com outras técnicas espectroscópicas, análise não destrutiva e de custo relativamente baixo.

Na espectroscopia de infravermelho um espectro é obtido quando a radiação de infravermelho passa através de uma amostra e uma parte desta radiação é absorvida em certos níveis de energia. Esta energia que aparece como picos no espectro de infravermelho corresponde à frequência associada com as vibrações de uma parte específica da molécula. A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas comumente utilizadas para se obter informações estruturais ou cinéticas de compostos orgânicos e inorgânicos sem a necessidade de técnicas de amostragens complicadas, já que a aquisição dos espectros se processa pela simples inserção de uma sonda no meio reacional. A introdução da fibra óptica tem contribuído para um significativo aumento no uso desta técnica. Não há dúvidas de que a espectroscopia de infravermelho próximo tem a capacidade de ser usada como ferramenta *on-line* no monitoramento de reações de polimerização, pois é uma técnica rápida, sem contato e não destrutiva. Os analisadores de pequeno porte

disponíveis no mercado podem ser usados de forma robusta para se efetuar análises *on-line* e permitir o monitoramento remoto do processo.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a estrutura química dos polímeros, por exemplo, estereoquímica e composição de polímeros. As informações obtidas a partir desta técnica, muitas vezes não são disponibilizadas por outras técnicas. O uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear como ferramenta no monitoramento em tempo real iniciou como parte integrante de sistemas onde uma alta resolução era exigida.

A espectroscopia Raman assim como a espectroscopia de infravermelho, é utilizada para se obter informações sobre a estrutura molecular e propriedades de moléculas, com base em suas transições vibracionais. Na área de polímeros, o interesse na espectroscopia Raman é crescente devido ao fato de que esta técnica é não invasiva e de natureza não destrutiva. No caso específico da polimerização em emulsão o interesse deve-se ao fato de que o espectro Raman da água é fraco e também porque é possível efetuar a amostragem remota, utilizando fibra óptica. A espectroscopia Raman é uma técnica muito promissora para o monitoramento *on-line* com fins industriais. No entanto, deve-se estar ciente da potencial interferência no sinal causada por materiais como monômeros, estabilizantes e outros materiais comumente utilizados em escala industrial, que podem conter impurezas e assim afetar a fluorescência e o espectro Raman.

A vantagem da espectroscopia de ultravioleta é que ela solicita somente pequenas amostras e devido à tecnologia atual a aplicação desta técnica é bastante rápida, o que a torna adequada para o monitoramento *on-line*. Esta técnica não é apropriada para a identificação de compostos desconhecidos e também requer um banco de dados de outras fontes ou técnicas.

A tensão superficial é de especial importância em processos de polimerização em emulsão, uma vez que ela afeta diretamente parâmetros como o tamanho de partícula, que por sua vez afeta a velocidade de polimerização. Ela pode também estar relacionada com a quantidade de surfatante disperso na fase aquosa, cuja concentração é conhecida por ser crítica na nucleação das partículas e na prevenção da coagulação. Embora seja evidente que a obtenção de dados *on-line* da tensão superficial seja vantajosa, sua mensuração é bastante difícil. Medições *off-line* da tensão superficial são geralmente realizadas em um tensiômetro, usando a placa Wilhelmy ou o anel Du Noüy.

Sensores ultra-sônicos são baseados na exploração de ondas ultra-sônicas para quantificar certas propriedades de um determinado objeto ou material. Ondas ultra-sônicas são produzidas em frequências mais altas do que as da faixa audível e elas podem se propagar em sólidos e líquidos. Na maioria das aplicações, as ondas ultra-sônicas são geradas em um transdutor, que converte energia elétrica em ondas ultra-sônicas. O mesmo transdutor (ou um segundo) irá converter a onda ultra-sônica novamente em um sinal elétrico para posterior análise. A técnica é interessante por causa da sua natureza não invasiva, do baixo custo, da rapidez e da possibilidade de se efetuar medidas em tempo real e/ou *in situ*. Apesar das atraentes vantagens, sensores ultra-sônicos ainda enfrentam certos desafios. Uma interpretação precisa e o conhecimento das propriedades acústicas do material estudado é provavelmente o mais importante. Além disso, questões relacionadas com a presença de bolhas de gás em líquidos precisam ser abordadas. Pode-se dizer que os sensores ultra-sônicos estão se tornando uma opção para o monitoramento de processos de polimerizações, tanto em escala laboratorial quanto industrial.

Viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento e é uma importante propriedade do polímero. A viscosidade do polímero fundido ou em solução depende principalmente do peso molecular do polímero e da temperatura do meio. No caso de fluidos não-newtonianos, depende também da taxa de deformação. Tipicamente o objetivo da medição *on-line* da viscosidade é a estimativa do peso molecular médio do polímero. Outra propriedade importante na área de processamento de polímeros é o índice de fluidez que é inversamente proporcional à viscosidade. Sensores *on-line* para esta propriedade são raros.

Estimadores de estado e sistemas de controle demonstram um elevado potencial para serem aplicados em processos de polimerização, já que estes processos são tipicamente de natureza não-linear, propensos a perturbações aleatórias e com uma relativa carência de sensores. Sabe-se que os princípios da estimação de estados não são usados somente no monitoramento de processos, mas também na detecção de falhas, otimização de processos e no controle baseado em modelos. Pode-se pensar então que os estimadores de estados fazem uma ponte entre o monitoramento das variáveis do processo e o controle e estimativa das propriedades do polímero.

As reações de polimerização podem ser monitoradas a partir da utilização de *hard sensors*, porém em alguns casos eles também têm sido associados com *soft sensors* para que uma propriedade específica possa ser inferida e controlada, como é o caso da calorimetria.

Modelos matemáticos que explicam todos os fenômenos físico-químicos possíveis em processos de polimerização nem sempre estão disponíveis, devido à complexidade do processo em si e ao grande número de parâmetros envolvidos. Ainda assim, o monitoramento do processo é muito importante e a qualidade do produto deve estar em conformidade com as especificações, sem incorrer em custos inaceitáveis. Uma alternativa é o uso de ferramentas de controle estatístico de processo, tais como gráficos de controle que irão monitorar o processo e as fontes de variabilidade que o afetam. No caso da engenharia de polimerização, onde existem muitas variáveis e muitas das quais são altamente correlacionadas entre si, uma abordagem estatística multivariada é recomendada. Métodos estatísticos multivariados desempenham um grande papel no monitoramento de processos e suas contribuições têm aumentado devido à disponibilidade de sensores *on-line* cada vez melhores e de computadores ainda mais rápidos.

Condições potencialmente perigosas durante a operação de reatores de polimerização devem ser detectadas numa fase precoce, para garantir uma operação segura. Normalmente, os algoritmos utilizados com este objetivo são híbridos entre estimadores de estado e alguma técnica de reconhecimento de padrões. Um estado do processo é, então, classificado com base em algum tipo de critério ou teste do modelo. Um problema relacionado, que surge do tratamento de dados provenientes de sensores é o efeito de numerosos erros de medição e sua propagação na análise. A precisão e a exatidão das propriedades estimadas irão depender em grande parte da identificação das fontes de erro e do procedimento de estimação utilizado. Portanto, a confiabilidade e a segurança do instrumento representam problemas adicionais, que devem ser considerados como parte integrante da análise de qualquer sistema que envolve sensores e processamento de sinais.

O desenvolvimento de sensores para a aplicação *on-line* é muito dispendioso e demanda muito tempo. No entanto, se um modelo mecanístico do reator é válido e pode ser usado para prever diferentes propriedades de interesse, então este pode ser usado como guia para a seleção e desenvolvimento de sensores, incluindo a sua localização no processo. Para se maximizar a quantidade de informação que pode ser obtida a partir de um processo de polimerização, as seguintes questões também devem ser abordadas: qual o tipo de sensor que deve ser usado? Quantos sensores? Que combinação de sensores? Onde o(s) sensor(es) deve(m) estar posicionado(s)? Qual deve ser a precisão do(s) sensor(es)? O desenvolvimento de um novo tipo de sensor é viável?

Uma noção muitas vezes enganosa está relacionada com a afirmação de que certos sensores são capazes de fornecer medidas diretas e absolutas de uma determinada propriedade. Contudo, quase todos os sensores contam com algum tipo de modelo e conseqüentemente, os resultados são passíveis de um inerente erro/variância e da propagação do erro/incerteza da estimativa de parâmetros.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Unidade experimental

A Figura 1 mostra esquematicamente a planta piloto utilizada no presente trabalho.

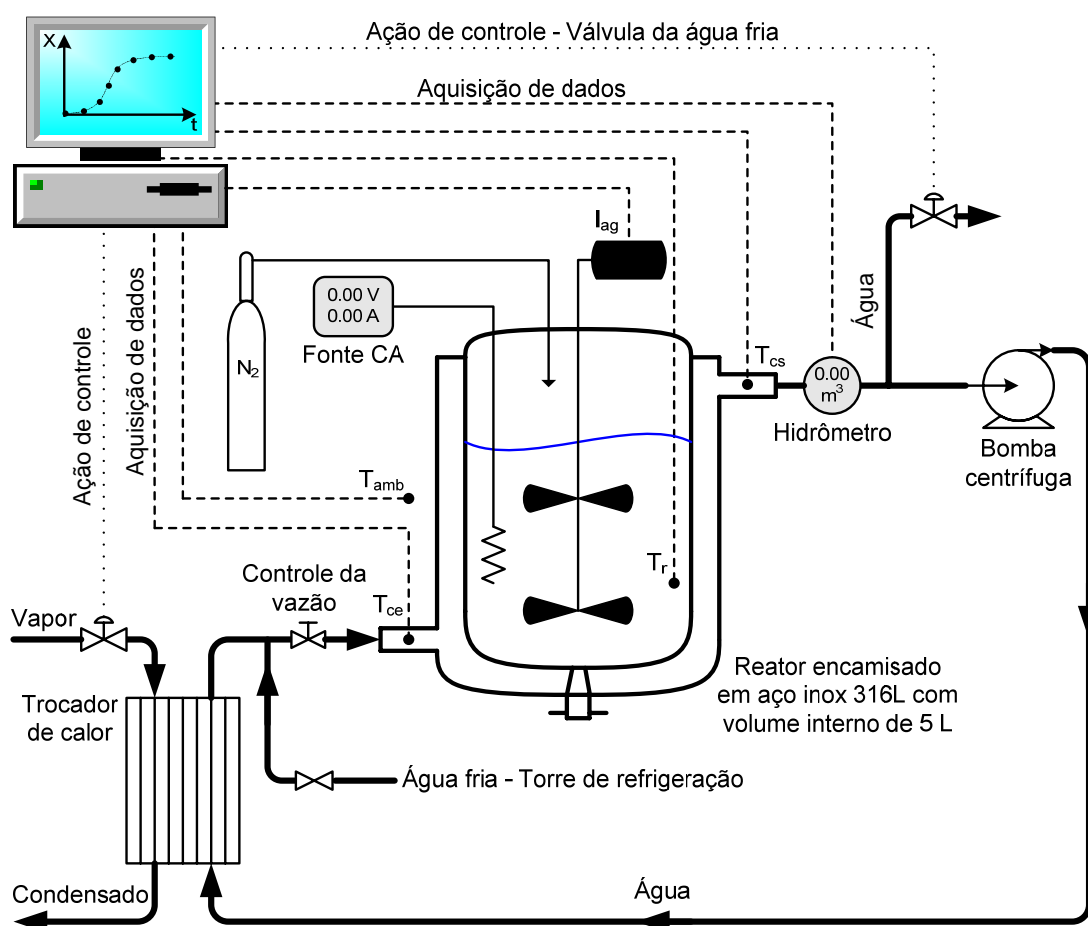


Figura 1 - Planta piloto utilizada na síntese dos látexes.

Todas as reações de polimerização foram conduzidas em um reator encamisado em aço inox 316L, marca Suprilab Ltda., com capacidade de 5 L e pressão máxima de operação de 15 kgf/cm^2 . Provido de um sistema de agitação com um motor trifásico de 0,3 cv, marca Eberle, com saída reduzida em 1:5. Um transdutor de corrente alternada para sistemas com formas de ondas distorcidas (*true rms*), marca Kron, um inversor de frequência da marca Weg e um agitador do tipo turbina dupla centrada, que se estende até a base do reator.

A corrente de água quente necessária ao reator foi gerada em um trocador de calor a placas com correntes cruzadas, marca Alfa Laval, com o auxílio de uma bomba centrífuga de 0,5 cv, marca Schneider.

Duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre/falha-fecha da marca Badger Meter, foram responsáveis pela dosagem das correntes quente e fria. A vazão de fluido refrigerante na saída da camisa foi medida por meio de um hidrômetro tipo turbina (modelo Unimag), acoplado a um módulo de comunicação Cyble, ambos da marca Actaris. O hidrômetro utilizado tem as mesmas características dos encontrados em aplicações residenciais, porém com a diferença de que este suporta temperaturas de até 90 °C e que a cada litro de fluido que passa pelo seu interior um pulso é identificado entre os seus terminais elétricos, função esta realizada pelo Cyble Pulse. O sistema de medição empregado para a vazão tem como atrativos a confiabilidade, a possibilidade de medidas rápidas e o baixo custo. No entanto, para o seu uso neste trabalho foi necessário desenvolver um algoritmo específico para esta finalidade, já que a instrumentação originalmente possibilita apenas a medição do volume de fluido.

Para a medição da temperatura do reator, da entrada e saída da camisa de refrigeração e a temperatura ambiente utilizaram-se quatro sensores de temperatura tipo PT100 (termoresistências, classe A), marca Zürich, em conjunto com quatro transmissores microprocessados para PT100 a três fios, modelo IPAQ-H, marca Inor. Adicionalmente a unidade dispunha de uma resistência elétrica de 200 *W* - 220 *VCA*, um multímetro marca Minipa, e outro *true rms*, marca Fluke, para a aferição da potência dissipada pela resistência elétrica e um reservatório de nitrogênio gasoso.

O acionamento das válvulas pneumáticas foi feito através de conversores de sinal tensão/corrente e transdutores eletropneumáticos, marca Fisher Controls, com sinal de entrada de 4 - 20 *mA* e saída de 3 - 15 *psi*, a partir de uma alimentação contínua de 20 *psi*, obtida por um filtro regulador de pressão, marca Fisher Controls.

O sistema de troca térmica foi iniciado pelo acionamento da bomba centrífuga, o que fez com que a pressão na camisa do reator permanecesse constante. A vazão de fluido refrigerante na camisa pode variar entre uma reação e outra através do acionamento de uma válvula do tipo esfera instalada na entrada da camisa. A válvula do vapor foi responsável pela circulação de vapor no trocador de calor a placas, através do qual foi gerada a corrente quente para o aquecimento do reator. Com a válvula da água fria mantida fechada, apenas a corrente quente circula no reator, recebendo a cada passagem pelo trocador de calor mais energia, podendo atingir, desta forma, elevadas temperaturas em um intervalo de tempo relativamente curto. A abertura da válvula da água fria diminui a pressão na camisa do reator, bem como em toda a

linha de circulação, fazendo com que a corrente fria circule nesta. As válvulas do vapor e da água fria são válvulas proporcionais, o que permite que a temperatura de reação seja obtida.

O vapor foi fornecido por uma caldeira com aquecimento a gás, marca Engeterm, com capacidade de produção de 300 kg/h de vapor e pressão de trabalho máxima de 10 kgf/cm². Devido ao seu sistema de controle, a caldeira fornece vapor a uma pressão que pode variar entre 6 - 8 kgf/cm², caracterizando uma fonte de perturbação ao processo de polimerização, a mesma foi amenizada por uma válvula reguladora de pressão instalada na entrada de vapor para o sistema. A água fria para refrigeração foi proveniente de uma torre de refrigeração, marca Hidrotérmica, que esteve sempre à temperatura ambiente. Uma bomba centrífuga de 1,5 cv marca Schneider, garantiu a circulação do fluido refrigerante sob pressão constante entre a torre e a válvula de fluxo único instalada na entrada de água fria do sistema.

Todos os equipamentos utilizados na planta, com exceção do reator piloto, são de uso industrial o que significa que a precisão de cada equipamento é limitada. Oscilações na rede elétrica do laboratório, na linha de ar comprimido que alimenta as válvulas de controle e principalmente na linha de vapor, interferem diretamente na qualidade dos sinais amostrados e na qualidade do látex produzido. Além disso, a planta é multipropósito, não sendo utilizada apenas para estudos calorimétricos.

Neste contexto, devido às alterações físicas efetuadas na unidade experimental durante a execução do presente trabalho, identificou-se a necessidade de se realizar calibrações periódicas no sistema de aquisição de temperaturas. Para tanto foram utilizados os seguintes equipamentos: um banho termocriostático com sistema de controle de temperatura marca Microquímica, um termômetro de mercúrio e um termômetro digital tipo espeto com resolução de um dígito após a vírgula, marca Incoterm. Inicialmente todos os sensores de temperatura tipo PT100 foram imersos no fluido refrigerante do banho, com o sistema de circulação e de refrigeração do mesmo ligados, definiram-se então os pontos de calibração englobando as temperaturas de reação. A equação utilizada para converter o sinal analógico em volts fornecido pelo conjunto, sensor e transmissor de temperatura, para a unidade de medida desejada foi a seguinte:

$$\text{Unidade de medida} = (\text{coeficiente angular}) (\text{valor em volts}) + (\text{coeficiente linear}) \quad (1)$$

Com os coeficientes angular e linear iguais a um e zero, respectivamente, o aplicativo utilizado para a aquisição de dados fornece o valor da tensão em determinado sensor de temperatura. Os coeficientes angular e linear da reta de calibração foram obtidos por meio de um gráfico dos valores de temperatura medidos no banho termocriostático, versus os valores de tensão medidos em cada sensor individualmente.

Estudo preliminar sobre o comportamento dinâmico da planta piloto em polimerizações em emulsão: para a realização das reações R1 - R9 foram usados dois aplicativos desenvolvidos no próprio laboratório em linguagem Object-Pascal, utilizando-se o ambiente integrado para desenvolvimento Borland Delphi e um módulo de aquisição de dados, marca Data Translation, modelo DT2812. O aplicativo chamado de 4Ctrl funcionou como supervisor o que permitiu o controle de temperatura, enquanto que o outro chamado de ADDA2812 possibilitou a visualização e o salvamento dos dados de temperatura.

A identificação do modelo do processo foi realizada segundo o método de Sundaresan e Krishnaswamy (Seborg et al., 1989) e a sintonia do controlador proporcional integral PI utilizado nas reações R1 - R9, foi efetuada utilizando-se o método proposto por Cohen e Coon (Seborg et al., 1989). A parte derivativa do controlador PID foi desconsiderada (fixada igual à zero). Isso porque a ação derivativa ao tentar corrigir o estado oscilatório (aumentar o coeficiente de amortecimento) acaba exigindo de forma acentuada o acionamento das válvulas pneumáticas. Ação efetuada também por Ni et al. (1997). Maiores detalhes sobre os aplicativos 4Ctrl e ADDA2812 e sobre o controlador PI são apresentados no trabalho de Esposito (2006).

Desenvolvimento e implementação do aplicativo AquiDtool CaloriMetry: com o objetivo de eliminar a necessidade de utilização de dois aplicativos e de integrar a resolução de modelos matemáticos com a leitura das medidas de temperatura e vazão foi elaborada a ferramenta de aquisição de dados e calorimetria, AquiDtool CaloriMetry (Figura 2). Esta ferramenta é capaz de efetuar o controle de temperatura do reator e permitir o acompanhamento em tempo real, da evolução do calor gerado e da conversão de reações de polimerização. Sendo possível operar o reator tanto em modo isotérmico quanto isoperibólico inclusive em uma mesma reação.

O sistema supervisor (ou interface homem-máquina, IHM) que permitiu a supervisão e o comando de determinados pontos da planta e também o código do aplicativo, foram escritos em ambiente computacional Matlab[®]. Um módulo de aquisição de dados marca Data

Translation, modelo DT9812, conectado via porta USB a um microcomputador portátil foram usados para a aquisição e processamento dos dados. Por uma questão de tempo de processamento do aplicativo como um todo, a unidade de tempo nos gráficos mostrados na interface é o segundo (s).

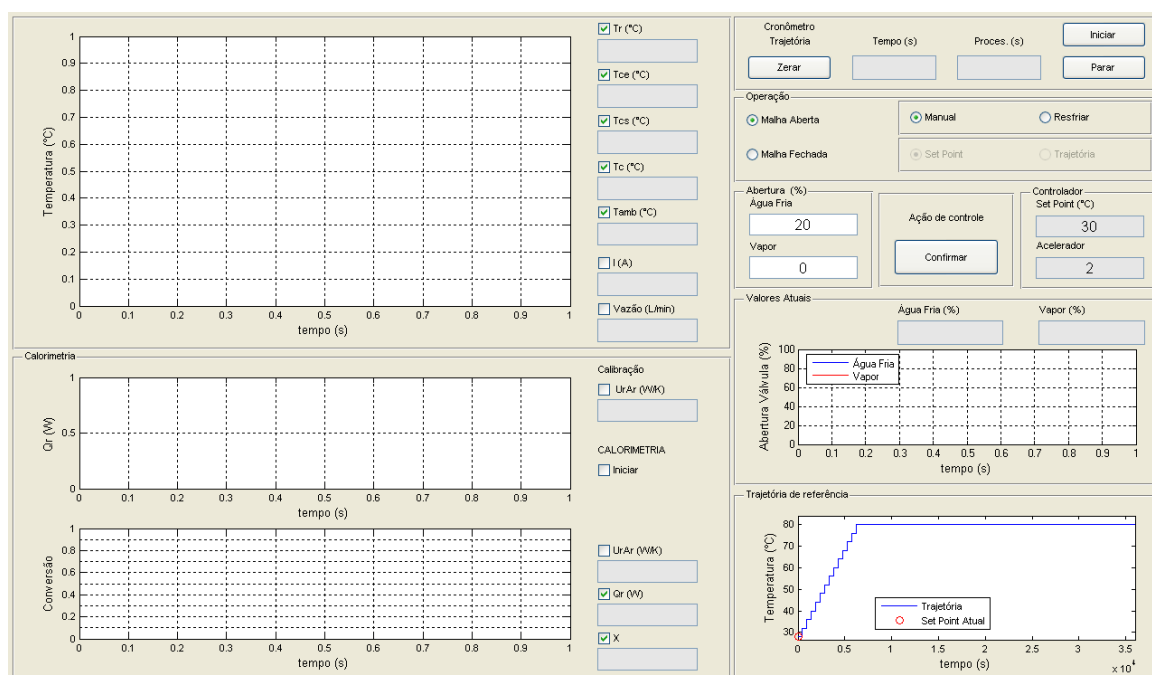


Figura 2 - Tela principal do supervisor AquIDtool CaloriMetry.

O projeto do controlador foi baseado em uma estrutura de controle tipo IMC (Internal Model Control). Tal estrutura de controle depende de um modelo da função de transferência do processo, que foi obtido previamente através de um método de identificação (Brosilow e Joseph, 2002). O controlador empregado possui apenas um parâmetro para ser alterado em tempo real, o que facilita o ajuste e a implementação deste. O referido parâmetro, chamado de “acelerador”, representa aproximadamente a relação entre os tempos de resposta em malha aberta e malha fechada do processo.

Para a determinação do modelo do processo as aberturas das válvulas da água fria e do vapor foram manipuladas em forma de degrau. Por exemplo, com o reator carregado com água, com o sistema de agitação ligado e operando em malha aberta, a uma determinada temperatura e vazão na camisa. Se o estado estacionário desejado foi atingido com 60 % de abertura da válvula do vapor e 40 % da válvula da água fria e o degrau estipulado for de 20 %, a válvula do vapor deve passar para 40 % e a da água fria para 60 % de abertura, instantaneamente. A variação das temperaturas obtida com resultado

desta operação foi usada para a determinação do modelo do processo. Esta metodologia foi definida em função de que durante as reações utiliza-se controle tipo *split-range* para a abertura das válvulas.

Duas abordagens podem ser adotadas para a manipulação das correntes de vapor e de água fria: manipulações do tipo *split-range* e independente. Na manipulação do tipo *split-range* (controle dividido), apenas um controlador é requerido, assim determina-se o sinal para uma das variáveis manipuladas, comumente aquela com ação direta (no caso a abertura da válvula do vapor) e a outra é alterada no sentido contrário e em igual proporção. A manipulação de duas variáveis com o esquema *split-range* é interessante, pois requer menor esforço computacional e de implementação do controlador, porém é muito restritiva, pois obriga ações contraditórias na região intermediária das ações de controle. Ou seja, aquecimento e resfriamento simultâneos (Mazzucco, 2003).

O ajuste do modelo do processo aos dados reais foi realizado por meio da variação do valor do tempo morto do modelo e da análise do histograma dos erros e do coeficiente de correlação. Outro ponto observado durante a identificação foi o valor das constantes de tempo nos modelos de segunda ordem, ambas as constantes de tempo devem ter valores consideravelmente maiores que o valor do tempo de amostragem (10 s), caso contrário o modelo a ser considerado deve ser de primeira ordem. Esta medida está relacionada com o cálculo dos parâmetros do controlador que devem ser números reais. Como o valor da constante de tempo do processo foi muito superior ao do tempo morto encontrado durante a identificação do modelo do processo, este foi desconsiderado no modelo utilizado pelo controlador. O que simplificou o projeto do mesmo por evitar o uso de compensadores de tempo morto, tais como a estrutura tipo preditor de Smith (Camacho e Bordons, 1999).

Uma das propostas do presente trabalho foi avaliar o efeito da vazão de fluido refrigerante na estimativa da conversão em condições isotérmicas e isoperibólicas, formulou-se então uma combinação com quatro possibilidades distintas de operação do reator. Neste contexto, para aumentar a robustez do controlador, o procedimento de identificação do modelo do processo foi efetuado tanto em alta quanto em baixa vazão e a partir disso, identificaram-se dois modelos para cada vazão, um isotérmico e outro isoperibólico.

A etapa de aquecimento dos reagentes até a temperatura de reação pode ser usada para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$ (Othman, 2000), por este motivo desenvolveu-se um algoritmo de controle capaz de seguir trajetórias definidas pelo usuário. Inicialmente montou-se uma

matriz em que na primeira linha estão às condições iniciais de temperatura e tempo, logo após, na segunda linha, devem estar à temperatura e o tempo desejado para que tal temperatura seja atingida. Como a interpolação ocorre entre dois pontos consecutivos o intervalo de tempo pode ser qualquer valor que atenda a trajetória desejada. Caso durante a reação o tempo previsto para a trajetória for ultrapassado, o aplicativo AquiDtool CaloriMetry irá manter o último valor de temperatura lido por tempo indeterminado.

A Figura 3 mostra através de um fluxograma as várias possibilidades de operação e controle da planta que podem ser alteradas em tempo real, via AquiDtool CaloriMetry. Na operação em malha aberta é possível definir a abertura das válvulas manualmente ou optar pelo resfriamento imediato do reator, com 0 % de abertura da válvula do vapor e 100 % da água fria. Em malha fechada pode-se definir o *set point* e o valor do acelerador para a operação em modo isotérmico e/ou isoperibólico, além disso, este tipo de controle fornece uma curva de aquecimento. Outra opção em malha fechada é utilizar uma trajetória de referência previamente definida. A função do cronômetro da trajetória é permitir que a mesma seja iniciada a partir de $t = 0$ s, uma vez que o aplicativo já tenha sido iniciado. Após alguns testes identificou-se que para a realização da etapa de aquecimento em forma de degraus é necessário operar em modo isoperibólico, enquanto que para rampa de aquecimento o melhor é operar em modo isotérmico. A ferramenta AquiDtool CaloriMetry permite o acompanhamento em tempo real da evolução e dos valores instantâneos da abertura das válvulas de controle, bem como a visualização do *set point* atual com relação à trajetória de referência (Figura 2).

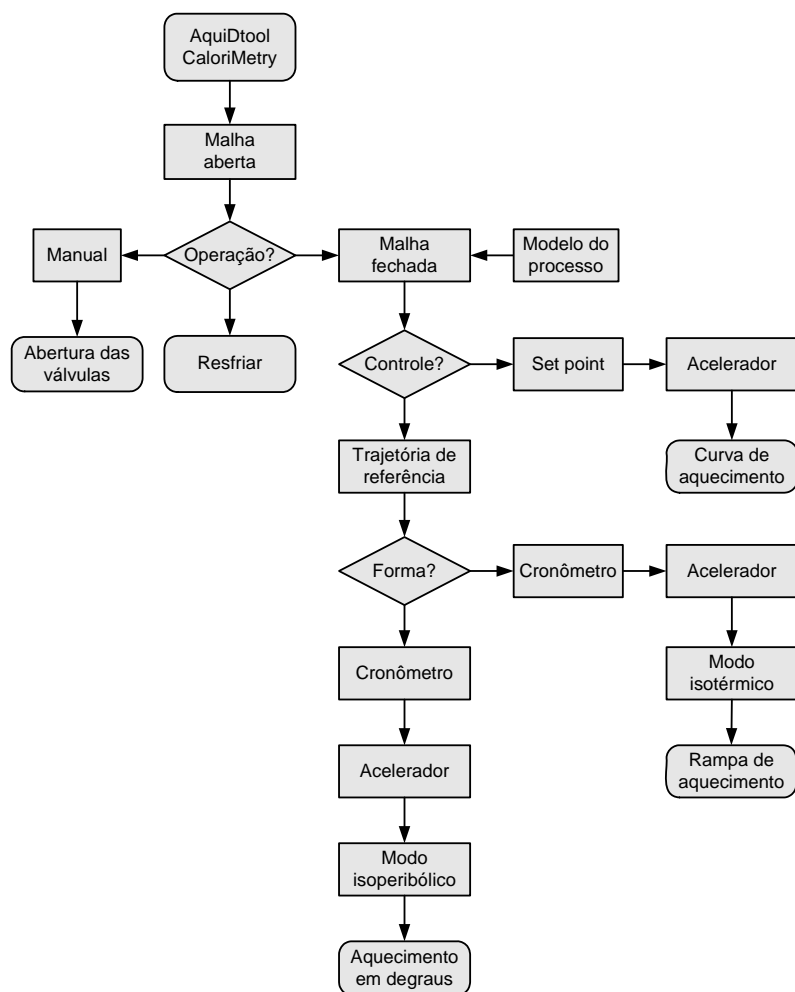


Figura 3 - Fluxograma de funcionamento do AquiDtool CaloriMetry - controle de temperatura.

3.2. Reação de polimerização

Em todas as polimerizações, a primeira ação foi ligar o sistema de agitação na velocidade de agitação a ser empregada durante as reações (400 *rpm*), para que a corrente elétrica alternada atingisse um estado estacionário antes do início da reação. Este processo demanda alguns minutos devido ao redutor mecânico de velocidade que está acoplado ao eixo do motor. Neste momento também foi aberta a válvula do cilindro de nitrogênio, para a remoção do oxigênio que atua como inibidor da reação, o tempo de purga em alta vazão durou até o início da alimentação dos reagentes. Não houve o borbulhamento de nitrogênio no meio reacional, sendo este alimentado acima do nível do líquido apenas para garantir uma atmosfera inerte durante as reações.

Com a pressão de vapor na caldeira em seu regime de trabalho e o sistema de troca térmica funcionando a temperatura ambiente o reator

foi carregado com água destilada, o agente tamponante (bicarbonato de sódio, NaHCO_3), o emulsificante (lauril sulfato de sódio, SLS) e o monômero (acetato de vinila, VAc ou estireno, Sty). Tanto o agente tamponante quanto o tensoativo, devido aos seus elevados graus de pureza (P.A.), foram utilizados como recebidos da Nuclear e da Vetec, respectivamente. Com o objetivo de simular uma situação reacional mais próxima da realidade industrial os monômeros foram utilizados como recebidos dos fornecedores, tendo em vista que em processos reais de fabricação, geralmente, não há purificação prévia de monômeros.

Quando a temperatura de reação foi atingida novamente, após a etapa de aquecimento e a calibração com a sonda de calor, adicionou-se o iniciador (persulfato de potássio, KPS), já previamente dissolvido em água destilada e aquecido a uma temperatura próxima a de reação. Devido ao elevado grau de pureza do iniciador (P.A.), este foi utilizado como recebido da Vetec.

Amostras foram retiradas periodicamente do reator para a determinação do valor experimental da conversão. As amostras, com uma massa de aproximadamente 2,5 g, foram colocadas em cápsulas de papel alumínio, confeccionadas e identificadas conforme o tempo de amostragem de cada reação. Foi adicionada a cada cápsula aproximadamente 0,1 g de uma solução aquosa 1 % de hidroquinona, para a inibição da continuidade da reação. As cápsulas utilizadas durante a reação foram colocadas em uma estufa à temperatura média de 60 °C, até atingir massa constante.

3.3. Conversão obtida a partir de medidas gravimétricas

A conversão, neste caso, é a razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero que estaria presente no reator se não houvesse reação. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em uma estufa (a vácuo ou com ventilação forçada). Para calcular a massa de polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona adicionada para parar a reação e a fração mássica de sólidos não poliméricos (emulsificante e iniciador) presentes no resíduo seco.

$$z_P = \left(\frac{RS - HID}{LA} \right) - z_{SNP} \quad (2)$$

onde, z_P é a fração mássica de polímero no reator, RS é a massa de resíduo seco, HID é a massa de hidroquinona adicionada à cápsula, LA é a massa de látex adicionada à cápsula e z_{SNP} é a fração mássica de sólidos não poliméricos.

Fazendo o balanço de massa para determinar z_{SNP} , obtém-se:

$$z_{SNP} = \left(\frac{m_{SNP}(t_{an}) + m_{SNP}(t_{al})}{m_r(t_{an}) + m_r(t_{al})} \right) = \left(\frac{m_{SNP}}{m_r} \right) \quad (3)$$

onde, m_{SNP} é a massa de sólidos não poliméricos presente no reator, m_r é a massa do meio reacional presente no reator, $m_{SNP}(t_{an})$ é a massa de sólidos não poliméricos presente no reator no instante anterior a “ t ” (incluindo os sólidos não poliméricos da carga inicial e a alimentação), $m_{SNP}(t_{al})$ é a massa de sólidos não poliméricos alimentada ao reator no instante “ t ”, $m_r(t_{an})$ é a massa do meio reacional presente no reator no instante anterior a “ t ” (incluindo a carga inicial e a alimentação) e $m_r(t_{al})$ é a massa alimentada ao reator no instante “ t ”.

Para obter a conversão é necessário calcular a fração mássica de monômero z_M , que estaria presente no reator se não houvesse reação. Fazendo o balanço de massa:

$$z_M = \left(\frac{m_M(t_{an}) + m_M(t_{al})}{m_r(t_{an}) + m_r(t_{al})} \right) = \left(\frac{m_M}{m_r} \right) \quad (4)$$

onde, m_M é a massa de monômero presente no reator, $m_M(t_{an})$ é a massa de monômero presente no reator no instante anterior a “ t ” (incluindo o monômero da carga inicial e a alimentação), $m_M(t_{al})$ é a massa de monômero alimentada ao reator no instante “ t ”.

A conversão instantânea obtida a partir de medidas gravimétricas X_{grav} , é dada por:

$$X_{grav} = z_P / z_M \quad (5)$$

A partir das equações apresentadas chegou-se à seguinte equação para a conversão instantânea obtida a partir de medidas gravimétricas:

$$X_{grav} = \left(\frac{RS - 0,01 HID - \left(LA \left(\frac{m_{SNP}}{m_r} \right) \right)}{LA \left(\frac{m_M}{m_r} \right)} \right) \quad (6)$$

RS = massa cápsula seca – massa cápsula vazia;

HID = massa (cápsula + hidroquinona) – massa cápsula vazia;

LA = massa (cápsula + hidroquinona + látex) – massa (cápsula + hidroquinona);

m_{SNP} = massa surfatante + massa iniciador;

m_r = massa surfatante + massa iniciador + massa monômero + massa água total;

m_M = massa de monômero presente no reator.

3.4. Calorimetria

3.4.1. Calorimetria de balanço de calor

Os balanços de ambos, reator e camisa, são avaliados, porque a dinâmica da camisa é considerada. Algumas hipóteses foram assumidas ao se fazer os balanços:

- Não há gradientes de temperatura no reator. É comum observar tais gradientes em reatores em escala industrial. Neste caso, usa-se a média de várias temperaturas medidas em diversos pontos do reator;
- Componentes introduzidos em pequena escala (ex. iniciador, surfatante) não são incluídos no cálculo do calor específico da mistura reagente;
- O reator é perfeitamente agitado.

Balanço de energia da camisa de refrigeração: em calorimetria de balanço de calor o calor trocado através da camisa de refrigeração Q_c , é calculado pela equação de balanço de energia da camisa:

$$(m_c C_{p_c}) \frac{dT_c}{dt} = -Q_c + \dot{m} C_{p_{ref}} (T_{ce} - T_{cs}) - Q_{pc} \quad (7)$$

Considera-se que a energia acumulada na camisa é função da variação da temperatura da camisa T_c e da capacidade calorífica do

fluido refrigerante $m_c C_{p_c}$, portanto C_{p_c} é igual ao calor específico do fluido refrigerante $C_{p_{ref}}$, calculado em função da temperatura da camisa (Reid et al., 1987).

A massa de fluido refrigerante presente no interior da camisa de refrigeração m_c , foi determinada utilizando-se água à temperatura ambiente para encher a camisa e uma proveta para verificar o volume da mesma. O volume da camisa é de 4150 mL (Apêndice A), portanto $m_c = 4150$ g.

Há algumas considerações a serem feitas sobre o valor de T_c , dependendo das características da planta utilizada. Se a vazão de fluido refrigerante na camisa for alta, os valores de temperatura na entrada e na saída da camisa não serão muito diferentes, e um valor médio de T_c (ou até mesmo o valor da entrada ou da saída) pode ser utilizado sem ocasionar um erro expressivo. Não é necessariamente, o tempo de residência do fluido na camisa que é crítico, já que um grande volume encamisado combinado com um tempo de residência relativamente longo, ainda renderia uma pequena variação nas temperaturas da entrada e saída da camisa. O importante é a capacidade do fluido refrigerante de, durante um tempo de residência, absorver ou liberar energia.

Para sistemas onde as temperaturas da entrada e saída da camisa são consideravelmente diferentes, Landau (1996) propõe a seguinte aproximação:

$$T_c = (T_{cs} - T_{ce}) / \ln(T_{cs} / T_{ce}) \quad (8)$$

onde, T_c é temperatura da camisa, T_{ce} é a temperatura da entrada da camisa e T_{cs} a temperatura da saída da camisa. Esta aproximação perde exatidão com o aumento de ΔT_c , porque a temperatura T_c calculada assume um perfil específico.

O cálculo da derivada da temperatura no termo de acúmulo da equação de balanço de energia da camisa foi aproximado por:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{T_c(t) - T_c(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (9)$$

onde, $T_c(t)$ é a temperatura da camisa no instante “ t ”.

O calor trocado na camisa através do fluido refrigerante é função da vazão mássica \dot{m}_{ref} e do calor específico do fluido refrigerante $C_{p_{ref}}$, da temperatura da entrada da camisa T_{ce} e da temperatura da saída da

camisa T_{cs} . A vazão mássica de fluido refrigerante \dot{m}_{ref} , foi determinada durante a reação medindo-se o volume de fluido circulante em um intervalo de tempo, com o auxílio de um hidrômetro instalado na saída da camisa.

A importância das perdas globais para os arredores da camisa Q_{pc} , dentro do balanço de energia é maior à medida que a diferença de temperatura entre a camisa e seus arredores aumenta. Em outros trabalhos do grupo (Esposito et al., 2006 e 2008) Q_{pc} foi obtido através da seguinte equação:

$$Q_{pc} = U_c A_c (T_c - T_{amb}) \quad (10)$$

O valor do coeficiente global de troca térmica entre a camisa e seus arredores $U_c A_c$, foi determinado antes do início de cada reação em estado estacionário, considerando ambos os balanços de energia, do reator (Q_r e Q_{pr} iguais a 0 W) e da camisa. Como a vazão e as propriedades do fluido refrigerante permaneceram constantes, o valor encontrado não foi atualizado durante as reações.

A medição da temperatura ambiente T_{amb} , é realizada no ar. Em geral a condutividade térmica dos gases é menor do que a dos líquidos e esta menor que a dos sólidos. Se houverem fortes correntes de ar por um curto intervalo de tempo, a medição de T_{amb} pode ser prejudicada devido ao tempo de resposta do sensor de temperatura. Uma das possibilidades seria considerar T_{amb} como sendo uma média de vários pontos de medição ao redor da camisa e da tampa do reator e ainda assim evitar correntes de ar.

A solução encontrada, no presente trabalho, para suplantiar todas estas dificuldades com relação à T_{amb} , foi melhorar o isolamento térmico da camisa, diminuindo assim o valor das perdas. Deste modo, várias combinações de camadas de materiais isolantes foram testadas. Por fim, utilizaram-se painéis de lã de vidro recobertos por uma camada de emulsão asfáltica que foi protegida por alumínio corrugado. Este isolamento foi colocado apenas na superfície lateral da camisa, na inferior foi aplicada emulsão asfáltica. Durante a realização das reações de polimerização percebeu-se que a camada mais externa do isolamento (alumínio corrugado) permaneceu praticamente à temperatura ambiente, enquanto que a parte superior do reator que teve contato direto com o ambiente conservou-se próxima a temperatura de reação.

Balanço de energia do reator: o calor gerado durante uma reação de polimerização Q_r , pode ser quantificado através do balanço de energia do reator, descrito pela seguinte equação:

$$(m_r C p_r) \frac{dT_r}{dt} = Q_r + Q_c + Q_{alim} + Q_{ag} - Q_{pr} \quad (11)$$

O termo de acúmulo da equação de balanço de energia do reator pode ser escrito da seguinte forma:

$$(m_r C p_r) \frac{dT_r}{dt} = \left(m_{re} C p_{re} + \sum_i m_i C p_i \right) \frac{dT_r}{dt} \quad (12)$$

onde, T_r é a temperatura do reator, $m_{re} C p_{re}$ é a capacidade calorífica dos componentes do reator (parede, agitador), $m_i C p_i$ é a capacidade calorífica de cada componente químico “i” presente no reator e $m_r C p_r$ é a capacidade calorífica total dos componentes químicos no interior do reator.

É importante ressaltar que, sob condições isotérmicas, a derivada na Equação 12 é igual à zero, o que torna possível cancelar o termo da capacidade calorífica dos componentes do reator. Entretanto, sob condições em que não se consegue atingir um regime permanente este termo deve ser introduzido no balanço de energia, o que requer a divisão do reator em duas partes: a parte molhada pelos reagentes e a parte que se mantém seca dentro do reator, sendo feito o cálculo da capacidade calorífica para cada uma das partes. Todavia, por causa da dificuldade encontrada para se calcular com precisão as capacidades caloríficas dos componentes do reator, elas foram desprezadas neste trabalho. Assim, m_r é a massa do meio reacional presente no reator e $C p_r$ (J/(g K)) é o calor específico total dos componentes químicos no interior do reator, calculado em função da temperatura do reator (Reid et al., 1987; Brandrup e Immergut, 1989, Kemmere, 1999) e da composição do meio reacional conforme a seguinte equação:

$$m_r C p_r = \sum_i m_i C p_i \quad (13)$$

$$C p_r = z_{H_2O} C p_{H_2O} + z_M (C p_M (1 - X_{calor}) + C p_P X_{calor}) \quad (14)$$

onde, Cp_{H_2O} é calor específico da água, Cp_M é o calor específico do monômero, Cp_P é o calor específico do polímero, z_{H_2O} é a fração mássica de água presente no reator, z_M é a fração mássica de monômero e X_{calor} é a conversão estimada anteriormente ao instante “ t ”.

Em geral, diversos componentes podem ser adicionados ao reator de forma semicontínua a uma temperatura inferior à do reator. O calor introduzido pela alimentação Q_{alim} , é dado por:

$$Q_{alim} = \dot{m}_{alim} Cp_{alim} (T_{amb} - T_r) \quad (15)$$

onde, \dot{m}_{alim} é a vazão mássica de alimentação, Cp_{alim} é o calor específico da alimentação.

Q_{ag} corresponde à energia mecânica do agitador que é convertida em energia térmica devido ao atrito viscoso. O calor adicionado ao reator devido à agitação foi desconsiderado porque após a realização de vários experimentos com diferentes velocidades de agitação não se observou diferenças consideráveis nas temperaturas, além disso, para a maioria das reações de polimerização em emulsão, a agitação é mantida baixa para viscosidades moderadas.

A maior parte do calor perdido pelo meio reacional para o ambiente externo é devido ao condensador (normalmente reatores de polimerização são equipados com condensadores para prevenir a perda de monômeros por evaporação). Q_{pr} é definido como o termo de perdas globais para os arredores do reator, englobando o calor perdido pelo condensador. No presente trabalho não foi utilizado condensador, porém a vaporização de monômeros foi minimizada ao manter o reator fechado, sendo aberto somente para a retirada de amostras, o que fez com que a pressão se mantivesse praticamente constante ao longo da reação.

Tendo em vista o objetivo de estimar o valor de Q_{pr} considerou-se o reator como um cilindro (Apêndice A). A área de troca térmica do reator diretamente com o ambiente é 1,6 vezes menor que a área de troca térmica do reator com a camisa. A geometria do reator e o fato de o coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional (líquido) e a camisa ser muito maior que o coeficiente entre o topo do reator (gás) e o ambiente, favorecem para a minimização de Q_{pr} . No entanto, a área não coberta pela camisa não possui isolamento térmico e por este motivo está sempre com temperatura próxima a T_r . O isolamento térmico desta parte do reator que inclui a tampa do mesmo é dificultado pela superfície irregular.

3.4.2. Calorimetria de fluxo de calor

O fluxo de calor entre o meio reacional e o fluido refrigerante é calculado através da seguinte equação:

$$Q_c = U_r A_r (T_c - T_r) \quad (16)$$

onde, $U_r A_r$ é o coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa, T_c é a temperatura da camisa e T_r é a temperatura do reator. A Equação 16 é obtida supondo que a mistura no reator é perfeita e que a temperatura do fluido refrigerante que circula no interior da camisa é homogênea (alta vazão de circulação do fluido).

3.4.3. Uso de um observador de estado de alto ganho para evitar o cálculo da derivada no balanço de energia do reator

Neste momento, todos os termos do balanço de energia do reator são diretamente conhecidos com exceção do calor gerado pela reação Q_r , que envolve a derivada da temperatura do reator, como descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q_r}{m_r C_{p_r}} + \frac{Q_c}{m_r C_{p_r}} + \frac{Q_{a\lim}}{m_r C_{p_r}} - \frac{Q_{pr}}{m_r C_{p_r}} \quad (17)$$

A simples resolução matemática da Equação 17 seria suficiente para a determinação de Q_r , porém no sentido de evitar problemas de ruídos relacionados à propagação dos resultados, utilizou-se um observador para Q_r (Othman, 2000). Tomou-se então o seguinte sistema expandido, com Q_r como um novo estado e uma incógnita dinâmica ε_{Q_r} :

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r(t) \\ \dot{Q}_r(t) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 1/m_r C_{p_r} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{A_n} \begin{bmatrix} T_r \\ Q_r \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (Q_c(t) + Q_{a\lim}(t) - Q_{pr}(t))/m_r C_{p_r} \\ \varepsilon_{Q_r} \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$y = C_n \times \begin{bmatrix} T_r \\ Q_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} T_r \\ Q_r \end{bmatrix} \quad (19)$$

O sistema formado pelas Equações 18 e 19 é linear. Pode-se, portanto aplicar o critério de observabilidade de Kalman para o sistema, que exige que a matriz governada por:

$$\begin{bmatrix} C_n \\ C_n \ A_n \end{bmatrix} \quad (20)$$

seja de ordem 2, e neste caso:

$$\begin{bmatrix} C_n \\ C_n \ A_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/m_r C p_r \end{bmatrix} \quad (21)$$

Portanto o sistema é observável se, e somente se $m_r C p_r \neq 0$, que sempre é o caso. A observabilidade de Q_r requer também que se conheça o valor de $(Q_c - Q_{pr})$, isto é, a quantidade total de calor removida do reator. Assumindo que é possível obter “medidas” contínuas de $(Q_c - Q_{pr})$, pode-se definir um observador para Q_r . Como o sistema já está sob uma forma canônica de observabilidade, pode-se aplicar um observador de alto ganho para estimar $Q_r(t)$ sem mudança de coordenadas. Neste caso, um observador de Kalman ou de Luenberger pode ser usado, porém optou-se pela utilização de um observador de alto ganho por ele apresentar a vantagem de ter um único parâmetro de ajuste. O observador de alto ganho para Q_r é dado pelo seguinte sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\hat{T}}_r(t) = \frac{Q_c(t) + Q_{alim}(t) - Q_{pr}(t)}{m_r C p_r} + \frac{\hat{Q}_r(t)}{m_r C p_r} - 2\theta [\hat{T}_r(t) - y(t)] \\ \dot{\hat{Q}}_r(t) = -\theta^2 m_r C p_r [\hat{T}_r(t) - y(t)] \end{array} \right. \quad (22)$$

onde, θ é o parâmetro de ajuste do observador e $y = T_r$ é à saída do sistema. O símbolo $\hat{}$ indica que as variáveis são valores estimados.

Não há um método teórico para ajustar θ . Ele deve ser suficientemente grande para convergir rapidamente. Entretanto, valores muito grandes de θ são evitados na prática, já que o estimador pode se tornar muito sensível ao ruído. Assim a escolha de θ deve satisfazer um compromisso entre a rápida convergência e a sensibilidade ao ruído. Experiências mostraram que θ pode ser ajustado por simulação e o melhor valor obtido deste modo pode ser aplicado sob condições experimentais. Logo o melhor método de ajuste do parâmetro θ , para um experimento, é *off-line*, o que permite modelar e considerar o erro e o ruído nas medidas. Neste trabalho θ foi considerado $\theta = 0,02$. BenAmor et al. (2002) apresentam a síntese do observador de alto ganho para a estimativa de Q_r .

A conversão instantânea X_{calor} , foi calculada através do balanço de massa do reator. Sabendo que $Rp = dm_{rea}/dt$, $Q_r = Rp(-\Delta H)$, $X_{calor} = m_{rea}/m_M$ e $Q_{max} = m_M(-\Delta H)$, tem-se:

$$X_{calor} = \int_0^t Q_r dt / Q_{max} \quad (23)$$

onde, Rp é a velocidade de polimerização, m_{rea} é a massa de monômero que reagiu, Q_{max} é o calor total que seria gerado se a reação tivesse 100 % de conversão, m_M é a massa de monômero presente no reator e $(-\Delta H) = 1040,305 \text{ J/g}$ é a entalpia de polimerização do VAc e $700,892 \text{ J/g}$ a do Sty (Brandrup e Immergut, 1989, Bechthold e Landfester, 2000).

3.5. Técnicas para a estimativa do U_r , A_r e do Q_{pr}

Nos sistemas em que U_r , A_r e Q_{pr} são constantes (baixíssimo teor de sólidos, por exemplo), estes termos podem ser determinados por meio de calibração antes da reação e introduzidos no balanço de energia para estimar Q_r . Se U_r varia apenas ligeiramente durante a reação, uma interpolação linear do $U_r A_r$ entre seu valor calibrado antes do início e após o término da reação pode ser aceitável. Porém, no caso de uma mudança distinta do U_r , este método falha e não pode ser usado para a estimativa em linha do calor gerado pela reação, pois o valor do U_r final é desconhecido. Neste caso métodos mais sofisticados são necessários para determinar $U_r A_r$, como por exemplo, aplicando correções infreqüentes nos valores iniciais de $U_r A_r$ e Q_{pr} durante a reação, através

de medidas adicionais. Em todos estes casos, os valores iniciais de $U_r A_r$ e Q_{pr} são necessários para se resolver o balanço de energia.

Othman (2000) desenvolveu dois métodos para estimar os valores iniciais de $U_r A_r$ e Q_{pr} , estes métodos não requerem um período de calibração, podem ser realizados durante a etapa de aquecimento dos reagentes até a temperatura de reação e são aplicáveis em reatores em escala piloto e industrial. Além destes dois métodos, esta seção apresenta a metodologia utilizada por Sáenz de Buruaga (1998) nas calibrações com uma sonda de calor.

3.5.1. Estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ utilizando um observador de estado de alto ganho

Normalmente a preparação de um reator de polimerização requer que um fluido quente circule por intermédio de uma bomba através da camisa do reator durante a etapa de aquecimento. Esse procedimento visa levar os reagentes da temperatura ambiente até a temperatura de reação. Na ausência de reação química, o balanço de energia do reator e seus componentes durante a etapa de aquecimento assume a seguinte forma:

$$(m_r C_{p_r}) \frac{dT_r}{dt} = U_r A_r (T_c - T_r) - Q_{pr} \quad (24)$$

Os únicos valores desconhecidos neste modelo são os de $U_r A_r$ e Q_{pr} , uma vez que T_r e T_c são diretamente medidas ou calculadas. Considerando $U_r A_r$ e Q_{pr} como variáveis de estado e supondo que ambas as variáveis seguem modelos dinâmicos desconhecidos, propõe-se o seguinte sistema expandido:

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r \\ \dot{U}_r A_r \\ \dot{Q}_{pr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & (T_c - T_r)/m_r C_{p_r} & -1/m_r C_{p_r} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r \\ U_r A_r \\ Q_{pr} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \varepsilon_{U_r A_r} \\ \varepsilon_{Q_{pr}} \end{bmatrix} \quad (25)$$

onde, $\varepsilon_{U_r A_r}$ e $\varepsilon_{Q_{pr}}$ representam a dinâmica desconhecida do $U_r A_r$ e Q_{pr} , respectivamente.

Os estados $U_r A_r (T)$ e Q_{pr} são observáveis a partir da medida da saída T_r , se as seguintes condições forem satisfeitas:

$$\frac{d(T_c(t) - T_r(t))}{dt} \neq 0, \dot{Q}_{pr}(t) \cong 0 \text{ e } \dot{U}_r A_r(t) \cong 0 \quad (26)$$

Na realidade, a segunda e a terceira condição que assumem que o coeficiente global de troca térmica e as perdas de calor são constantes, podem ser supostas verdadeiras para um curto intervalo de tempo. Por outro lado, a primeira condição não é válida durante o aquecimento normal de um reator, onde a diferença de temperatura reator/camisa diminui com tempo. As curvas de temperatura da camisa e do reator tendem a ser idênticas, ou melhor, elas não apresentam uma diferença que varie com o tempo de forma expressiva, conseqüentemente não será possível distinguir a troca térmica através da camisa das perdas de calor.

Para contornar este problema, pode-se desprezar Q_{pr} durante a etapa de aquecimento. Esta provavelmente é uma suposição razoável para grandes e pequenos reatores durante a parte inicial da etapa de aquecimento, desde que a diferença de temperatura entre reator/camisa e temperatura ambiente, durante o aquecimento, seja pequena (para temperaturas razoavelmente baixas). Neste caso, o balanço de energia torna-se:

$$(m_r C p_r) \frac{dT_r}{dt} = U_r A_r (T_c - T_r) \quad (27)$$

A condição de observabilidade do $U_r A_r$ a partir deste modelo fica reduzida a:

$$((T_r - T_c)/m_r C p_r) \neq 0 \quad (28)$$

Uma vez que $\infty > m_r C p_r > 0$, então a condição indica que $U_r A_r$ pode ser estimado antes que o estado estacionário ($T_c = T_r$) seja atingido.

Omitindo as perdas de calor, tem-se o seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r(t) \\ \dot{U}_r A_r(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & (T_c(t) - T_r(t))/m_r C p_r \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r \\ U_r A_r \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \varepsilon_{U_r A_r}(t) \end{bmatrix} \quad (29)$$

$$y(t) = T_r(t)$$

onde, a variação do coeficiente global de troca térmica $U_r A_r$, é representada pela função $\varepsilon_{U_r A_r}(t)$ e $y(t)$ é a medida disponível, $T_r(t)$.

Para estimar $U_r A_r$ pode-se utilizar um filtro de Kalman ou um observador de estado de alto ganho. Desde que o sistema esteja sob uma forma canônica de observabilidade, um observador de alto ganho pode ser utilizado diretamente (sem mudança de coordenadas). Além disso, o observador de alto ganho é ajustado por um ganho constante, enquanto que a utilização do filtro de Kalman como observador requer que se resolva a equação diferencial de Riccati simultaneamente com as equações do observador.

Um estimador não-linear para $U_r A_r$ é dado pelo seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{T}}_r(t) \\ \dot{\hat{U}}_r A_r(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & (T_c(t) - T_r(t))/m_r C p_r \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r(t) \\ \hat{U}_r A_r(t) \end{bmatrix} - \Lambda^{-1} S_\theta^{-1} C_n^T (\hat{T}_r(t) - y(t))$$

com $\Lambda = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (T_c(t) - \hat{T}_r(t))/m_r C p_r \end{bmatrix}$ e $C_n = [1 \quad 0]$. (30)

O símbolo $\hat{\cdot}$ é usado para caracterizar o estado estimado. S_θ é a única solução da equação algébrica de Lyapunov. Para uma matriz 2×2 , ela é dada por:

$$S_\theta = \begin{bmatrix} 1/\theta & -1/\theta^2 \\ -1/\theta^2 & 2/\theta^3 \end{bmatrix} \quad (31)$$

onde, θ é o parâmetro de ajuste do observador, que neste trabalho foi considerado $\theta = 0,003$.

3.5.2. Estimativa do $U_{ri} A_{ri}$ e do Q_{pri} utilizando filtro de Kalman

As condições de observabilidade mencionadas na Equação 26 podem ser satisfeitas variando a temperatura da camisa e do reator independentemente. Por exemplo, isso pode ser feito por meio de uma resistência elétrica com a função de adicionar uma quantidade crescente de calor ao reator. Outro modo seria impor uma variação senoidal a temperatura do reator ou da camisa (Tietze et al., 1996). Isto também pode ser feito, simplesmente, aquecendo a camisa em forma de degraus

de temperatura, causando assim uma variação do termo $(T_c(t) - T_r(t))$ em função do tempo, o que permitirá diferenciar $U_r A_r$ e Q_{pr} . Deve-se destacar a dificuldade de se aplicar este método de aquecimento em um reator de grande porte, já que neste caso os gradientes de temperatura no reator fazem com seja difícil de distinguir as oscilações, do ruído das medidas e dos problemas de agitação.

As duas condições, $\dot{Q}_{pr}(t) \cong 0$ e $\dot{U}_r A_r(t) \cong 0$, podem ser supostas como válidas para curtos intervalos de tempo quando Q_{pr} e $U_r A_r$ não variam abruptamente. É importante ressaltar, que a observabilidade neste caso não é teoricamente provada, (já que o modelo de $Q_{pr}(t)$ é desconhecido), mas está fundamentada em algumas hipóteses, como $\dot{Q}_{pr}(t) \cong 0$ e assumindo que os modelos do Q_{pr} e do Q_c são diferentes. Caso contrário, $U_r A_r$ e Q_{pr} não são observáveis.

Uma vez que as condições de observabilidade foram satisfeitas, o sistema expandido incluindo Q_{pr} pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= A_n(u, y) x(t) + \bar{\varepsilon}(t) \\ y(t) &= C_n x(t)\end{aligned}\tag{32}$$

onde, $x = [T_r \quad U_r A_r \quad Q_{pr}]'$, $C_n = [1 \quad 0 \quad 0]$, $\bar{\varepsilon} = [0 \quad \varepsilon_{U_r A_r} \quad \varepsilon_{Q_{pr}}]'$,

$$A_n = \begin{bmatrix} 0 & f_1 & f_2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad f_1 = \frac{(T_c - T_r)}{m_r C_{p_r}} \text{ e } f_2 = \frac{-1}{m_r C_{p_r}}$$

Este sistema não tem a forma triangular de observabilidade, por esta razão, não é possível utilizar diretamente um observador de estado não-linear de alto ganho para estimar Q_{pr} e $U_r A_r$. O uso deste está condicionado a uma mudança de coordenadas. Entretanto, o sistema é linear até a aplicação da saída, assim um observador tipo Kalman pode ser usado para estimar os diferentes estados, tal observador toma a seguinte forma:

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A_n(u, y) \hat{x} - S_\theta^{-1} C_n^T (C_n \hat{x} - y) \\ \dot{S}_\theta = -\theta S_\theta - A_n^T S_\theta - S_\theta A_n + C_n^T C_n \end{cases}\tag{33}$$

A segunda equação diferencial é a equação de Riccati que deve ser resolvida simultaneamente com as equações diferenciais do estimador de estados, \hat{x} . Para evitar a inversão da matriz S_θ no termo corretivo, pode-se chamar $R = S_\theta^{-1}$, assim R também é uma matriz simétrica definida positiva. $\dot{S}_\theta = -R^{-1}\dot{R}R^{-1}$, substituindo na equação de Riccati, tem-se a seguinte equação diferencial:

$$\dot{R} = R\theta + RA_n^T + A_nR - RC_n^T C_n R$$

Assim, o observador pode ser reescrito como segue:

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A_n(u, y)\hat{x} - RC_n^T(C_n\hat{x} - y) \\ \dot{R} = R\theta + RA_n^T + A_nR - RC_n^T C_n R \end{cases} \quad (34)$$

Uma vez que R é simétrica, existem seis equações que devem ser integradas com as equações dos estados. Sendo:

$$R = \begin{bmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{bmatrix}$$

As equações diferenciais referentes à equação de Riccati tornam-se:

$$\begin{cases} \dot{a} = \theta a + 2df_1 + 2ef_2 - a^2 \\ \dot{b} = \theta b - d^2 \\ \dot{c} = \theta c - e^2 \\ \dot{d} = \theta d + bf_1 + ff_2 - ad \\ \dot{e} = \theta e + ff_1 + cf_2 - ae \\ \dot{f} = \theta f - de \end{cases} \quad (35)$$

A equação final do observador de T_r , U_r , A_r e Q_{pr} é:

$$\begin{cases} \dot{\hat{T}}_r = \left(\frac{T_c - T_r}{m_r C p_r} \right) \hat{U}_r A_r - \frac{1}{m_r C p_r} \hat{Q}_{pr} - a(\hat{T}_r - T_r) \\ \dot{\hat{U}}_r A_r = -d(\hat{T}_r - T_r) \\ \dot{\hat{Q}}_{pr} = -e(\hat{T}_r - T_r) \end{cases} \quad (36)$$

Para estimar $U_r A_r$ e Q_{pr} , as nove equações diferenciais devem ser resolvidas simultaneamente. R normalmente é inicializada igual à matriz identidade. O parâmetro de ajuste do observador tipo filtro de Kalman deve ser maior que zero, neste trabalho $\theta = 0,0006$. A convergência do observador é garantida se a matriz R for uma matriz simétrica definida positiva.

Neste trabalho foi necessário impor uma restrição para satisfazer o critério de convergência. Uma matriz R simétrica $n \times n$ é definida positiva se e somente se qualquer uma das seguintes condições for verdadeira (Chen, 1999):

- Todos os autovalores de R são positivos. Além de satisfazer esta condição foi necessário definir uma região de operação, ou seja, um limite mínimo ($1,0 \cdot 10^{-10}$) e máximo ($1,0 \cdot 10^{10}$) para o valor dos autovalores.
- Todas as matrizes formadas pelos cantos superiores à esquerda possuem determinantes positivos. Através desta condição foi possível gerar um gráfico, para avaliar se o critério de convergência foi atendido.

3.5.3. Calibração utilizando uma sonda de calor para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$

O método mais amplamente utilizado é a calibração direta do calorímetro. Que consiste em introduzir uma potência conhecida no meio reacional, por meio de uma resistência elétrica. Esta metodologia fornece estimativas confiáveis e com boa reprodutibilidade, no entanto, a confecção da resistência elétrica pode ser um fator limitante para a estimativa em tempo real da conversão, já que exige o conhecimento prévio do processo por parte do operador e só pode ser aplicada em reatores em escala laboratorial. Outra desvantagem é o tempo necessário

para completar a calibração, cerca de uma hora. A calibração depende também da precisão com que a potência adicionada ao reator é medida.

No presente trabalho o valor inicial do coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa $U_{ri} A_{ri}$, foi estimado através do seguinte procedimento: com o reator carregado com todos os reagentes, com exceção do iniciador, na temperatura de reação e em estado estacionário, aplicou-se uma potência constante através de uma sonda de calor (resistência elétrica). As temperaturas foram monitoradas até atingirem um novo estado estacionário. Em seguida, mediram-se as temperaturas do reator e da entrada e saída da camisa por aproximadamente 20 *min* com o objetivo de estimar o valor inicial $U_{ri} A_{ri}$. Se durante a calibração as temperaturas permanecerem constantes e não ocorrerem outras trocas de calor no sistema, $U_{ri} A_{ri}$ pode ser estimado pela seguinte equação:

$$U_{ri} A_{ri} \int_0^t (T_r - T_c) dt = \int_0^t Q_{res} dt \quad (37)$$

onde, Q_{res} corresponde à potência dissipada pela resistência elétrica durante a calibração.

Nas reações R1 - R9, o procedimento foi repetido após o término das reações para re-estimar $U_r A_r$ ($U_{rf} A_{rf}$), permitindo assim a obtenção de dados precisos sobre as mudanças que ocorrem durante a reação.

3.6. Técnicas calorimétricas para a estimativa da conversão

Determinados os valores do Q_{pri} e do $U_{ri} A_{ri}$, é imprescindível assumir que há uma variação na temperatura de reação e uma mudança na viscosidade do látex ao longo da reação. O termo representado por Q_{pr} depende da diferença de temperatura entre o reator e o ambiente e U_r depende do teor de sólidos (ou da viscosidade do látex e conseqüentemente da conversão) desta forma, U_r e Q_{pr} têm que variar durante a reação. Assim sendo, as estimativas iniciais não podem ser usadas durante um intervalo de tempo muito longo após o início da reação, o que exige o desenvolvimento de outros métodos para a atualização destas variáveis.

3.6.1. Calorimetria adaptativa

Esta técnica que será referenciada como “Ot-grav”, consiste no emprego de medidas experimentais da conversão combinadas com uma técnica de otimização para fornecer as variáveis desconhecidas Q_r , Q_{pr} e $U_r A_r$ (Othman, 2000). Févotte et al. (1996) propuseram as seguintes hipóteses para representar a variação de Q_{pr} e $U_r A_r$ com a conversão:

$$Q_{pr} = b_1 + b_2 X_{calor} \quad (38)$$

$$U_r A_r = U_{ri} A_{ri} + b_3 X_{calor} + b_4 X_{calor}^2 \quad (39)$$

Os diferentes parâmetros b_i são obtidos através da otimização dos valores de conversão instantânea. A função objetivo $J(b_i)$, é a soma dos quadrados das diferenças entre as conversões preditas e medidas experimentalmente, como se vê na Equação 40. Deve-se salientar que, os parâmetros b_i só serão bem estimados se e somente se eles forem identificáveis. No entanto, como as Equações 38 e 39 não são fenomenológicas, a otimização pode fornecer uma solução local para a função objetivo.

$$J(b_i) = \sum_{z=1}^k (X_{grav,z} - X_{calor,z})^2 \quad (40)$$

onde, X_{grav} é o valor da conversão medida experimentalmente no “ $z^{ésimo}$ ” intervalo de medida e X_{calor} é o valor correspondente da conversão estimada.

Resumidamente a otimização é realizada da seguinte forma:

- O valor do $U_{ri} A_{ri}$ é obtido a partir do procedimento de calibração com a sonda de calor;
- Os parâmetros b_i são inicializados com valor igual a zero, o que significa que $Q_{pri} = 0$ e que $U_r A_r = U_{ri} A_{ri}$ até a conclusão da primeira iteração;
- O calor trocado através da camisa de refrigeração Q_c , é calculado pela Equação 16 (calorimetria de fluxo de calor);
- O calor gerado pela reação Q_r , é estimado pelo observador de estado de alto ganho (Equação 22);

- Uma estimativa da conversão é obtida pela Equação 23 através da integração do calor gerado pela reação;
- Entra-se com um valor experimental da conversão (gravimetria);
- Pela avaliação da função objetivo obtêm-se o valor dos diferentes b_i ;
- Calculam-se valores para $U_r A_r$ e Q_{pr} em função de X_{calor} .

A função do Matlab[®] chamada de *fmincon*, que se encontra na *Optimization Toolbox* e aplica o método da programação quadrática seqüencial para a resolução de problemas de otimização não-linear, com restrições lineares e não-lineares de igualdade e desigualdade foi utilizada para a tarefa de minimização da função objetivo. A *fmincon* oferece através do comando *options* uma série de opções que ficam a critério do usuário, como por exemplo, a tolerância pretendida para o critério de parada relativo ao valor da função objetivo, neste trabalho bons resultados foram obtidos sem se alterar o *default* deste comando.

Os valores iniciais e os limites superiores e inferiores para os parâmetros b_i foram definidos por meio de uma análise de sensibilidade realizada *off-line*, aplicada previamente a um conjunto de reações. Estes valores uma vez definidos foram mantidos sempre os mesmos, para verificar a robustez e a capacidade de generalização da técnica empregada.

3.6.2. Calorimetria adaptativa sem o modelo do $U_r A_r$

Todas as variáveis do processo, como a vazão na camisa e as temperaturas envolvidas nos balanços de energia do reator e da camisa foram medidas. Unindo a isso, o fato de que em calorimetria de balanço de calor o $U_r A_r$, é determinado pelo balanço de energia da camisa e que neste caso apenas as perdas de calor para os arredores são desconhecidas. Pode-se então, pensar na estimativa da conversão usando o mesmo embasamento utilizado na metodologia Ot-grav, rearranjando somente o problema de otimização. A diferença entre Ot-grav e esta técnica que será referenciada como “Es-grav”, são as variáveis a serem estimadas, já que a função objetivo é a mesma.

Para ficar claro como foi tratado o problema, isolou-se Q_c no balanço de energia da camisa e substituiu-se este no balanço de energia do reator, conforme mostrado a seguir:

$$Q_c = \dot{m} C_{p_{ref}} (T_{ce} - T_{cs}) - (m_c C_{p_c}) \frac{dT_c}{dt} - Q_{pc} \quad (41)$$

$$Q_r = (m_r C_{p_r}) \frac{dT_r}{dt} + (m_c C_{p_c}) \frac{dT_c}{dt} - \dot{m} C_{p_{ref}} (T_{ce} - T_{cs}) - \underbrace{Q_{alim} + Q_{pr} + Q_{pc}}_{Q_{pc}} \quad (42)$$

Após efetuar estas operações nota-se que as perdas de calor do reator e da camisa se somam o que foi comprovado também por meio de simulações. Com o objetivo de simplificar e evitar uma super parametrização do modelo optou-se por considerar Q_{pc} como sendo a única variável desconhecida, ou seja, $Q_{pc} = b_l$ e $Q_{pr} = 0 \text{ W}$.

Vários modelos empíricos para Q_{pc} foram testados, inclusive calculando este em função do coeficiente global de troca térmica entre a camisa e seus arredores $U_c A_c$, usando a Equação 10. Todavia, encontrou-se muita dificuldade em determinar corretamente o valor do $U_c A_c$, mesmo em estado estacionário e em baixa vazão de fluido refrigerante na camisa, quando ΔT_c (diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa) é maior. O principal motivo seria o baixo valor deste coeficiente, que parece estar nas imediações do zero. Na maioria das reações realizadas com o aplicativo AquiDtool CaloriMetry o valor determinado para o $U_c A_c$, antes do início da reação, pode ser confundido com o ruído gerado pela propagação dos resultados. Enquanto que durante as reações definindo $U_c A_c = b_i$ com Q_{pr} igual a zero ou usando a Equação 38, a estimativa do $U_c A_c$ perde o seu significado físico e não traz benefícios para a estimativa da conversão. Há uma forte ligação entre a calibração das temperaturas e a estimativa do $U_c A_c$, pois qualquer imprecisão ou erro de calibração altera consideravelmente o valor deste.

Para esta técnica a otimização é realizada da seguinte forma:

- O parâmetro b_l é inicializado com valor igual a zero;
- O calor trocado através da camisa de refrigeração Q_c , é calculado pela Equação 7 (calorimetria de balanço de calor);
- O calor gerado pela reação Q_r , é estimado pelo observador de estado de alto ganho (Equação 22);
- Uma estimativa da conversão é obtida pela Equação 23 através da integração do calor gerado pela reação;

- Entra-se com um valor experimental da conversão (gravimetria);
- Pela avaliação da função objetivo obtêm-se o valor do b_I .

3.6.3. Combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor: monitoramento sem a coleta de amostras

Esta técnica concentra todas as vantagens das técnicas Ot-grav e Es-grav com o diferencial de possuir um grande potencial para ser aplicada em tempo real, pois não depende da retirada de amostras do meio reacional.

A técnica Ot-grav fornece uma excelente predição da conversão e demonstra robustez com relação a variações nas condições de operação do processo e também de alterações na receita da reação. Isto quer dizer que as equações empíricas utilizadas para representar U_r , A_r e Q_{pr} produzem resultados com significado físico e de boa qualidade, por este motivo o trabalho neste caso foi focado apenas no aperfeiçoamento da função objetivo. Já a técnica Es-grav demonstra o funcionamento do processo, a partir do ponto de vista da camisa de refrigeração, o que torna possível a obtenção de informações valiosas a respeito do comportamento dinâmico da mesma. A utilização do balanço de energia da camisa na estimativa da conversão, não é tão comum porque exige cautela do operador no sentido de efetuar medidas corretas das temperaturas e da vazão na camisa. Uma vez que isso seja feito, o uso de técnicas similares a Es-grav permite que boas estimativas da conversão sejam obtidas, mesmo nos casos em que diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa for praticamente desprezível. Através da combinação entre calorimetria de fluxo de calor (Ot-grav) e de balanço de calor (Es-grav) encontraram-se diferentes abordagens para a função objetivo usada até então.

A parte inicial desta nova técnica que será referenciada como “Es-Tcs” é baseada na metodologia utilizada em Ot-grav, ou seja, U_r , A_r é calculado em função da conversão e Q_c pela Equação 16 (calorimetria de fluxo de calor). Na segunda parte o balanço de energia da camisa é utilizado para estimar a temperatura da saída da camisa:

$$\hat{T}_{cs} = T_{ce} - \left(\frac{1}{\dot{m} C_{p_{ref}}} \right) \left((m_c C_{p_c}) \frac{dT_c}{dt} + Q_c + Q_{pc} \right) \quad (43)$$

O símbolo $\hat{}$ indica que a variável é estimada. Pelos mesmos motivos apresentados em Es-grav, os termos referentes as perdas de calor para os arredores do reator e da camisa, foram descritos da seguinte forma: $Q_{pc} = b_3$ e $Q_{pr} = 0 \text{ W}$.

Nas etapas seguintes o calor gerado pela reação Q_r , é estimado pelo observador de estado de alto ganho (Equação 22, com $\theta = 0,04$) e uma estimativa da conversão é obtida pela Equação 23 através da integração do calor gerado pela reação.

Pela avaliação da seguinte função objetivo obtêm-se o valor dos diferentes b_i :

$$J(b_i) = \sum_{z=1}^k \left(\hat{T}_{cs,z} - T_{cs,z} \right)^2 \quad (44)$$

Neste caso a avaliação da função objetivo foi realizada a cada intervalo de amostragem das temperaturas, pois o tempo de processamento do algoritmo de otimização é bastante baixo e não se observou melhora na estimativa da conversão aumentando-se o intervalo entre as otimizações.

A Figura 4 mostra o funcionamento do aplicativo AquiDtool CaloriMetry (Figura 2) ao se selecionar as funções de “calibração” e em seguida “calorimetria” para o monitoramento em tempo real da reação, utilizando a técnica Es-Tcs. A calibração é realizada com o auxílio da sonda de calor conforme procedimento mostrado na seção 3.5.3. Os valores medidos da tensão e da corrente elétrica são alimentados antes do início do procedimento de calibração, cabendo ao operador definir quando os cálculos serão iniciados ou finalizados. Durante a calibração, é possível acompanhar pelo supervisório os valores instantâneos do U_{ri} A_{ri} , sendo que o valor resultante da calibração é automaticamente carregado pelo algoritmo que fará o monitoramento da reação.

O cadastro e o valor das massas dos reagentes são atualizados antes de se iniciar as medidas calorimétricas. No supervisório o operador pode visualizar os valores instantâneos e acompanhar a evolução das principais variáveis envolvidas (U_r A_r , Q_r e a X_{calor}).

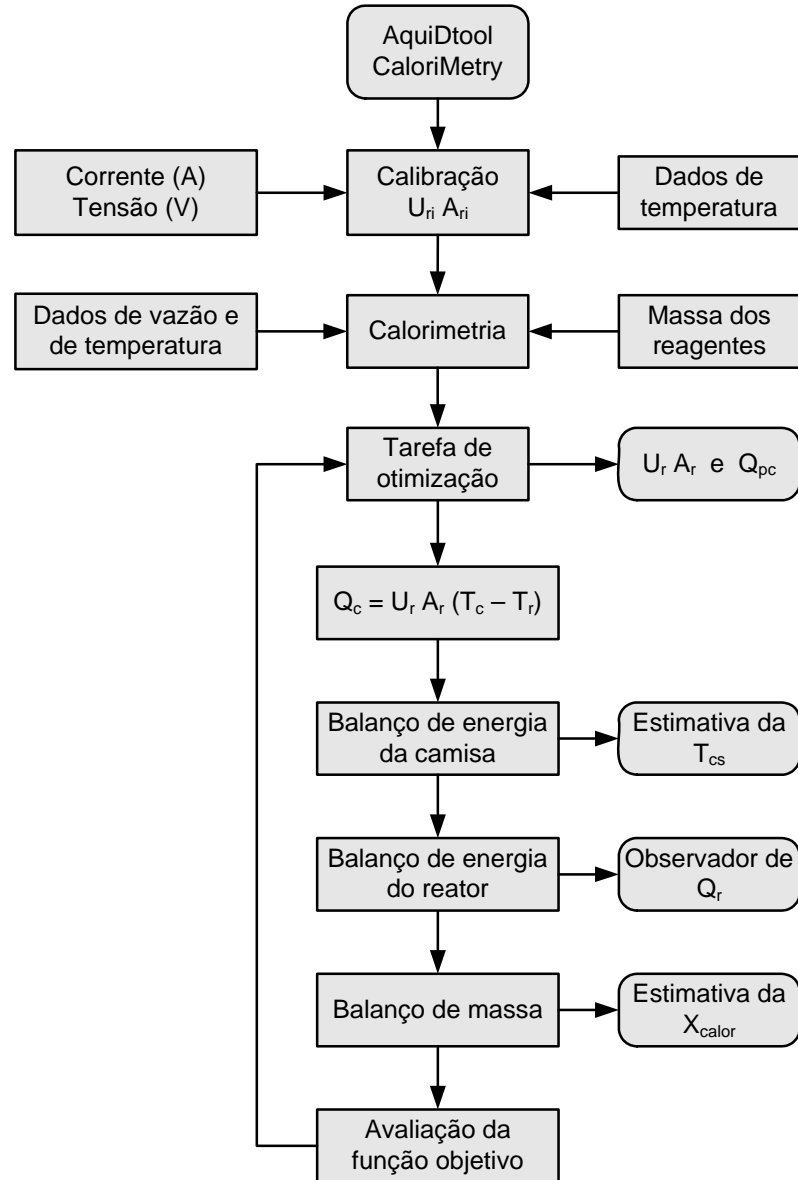


Figura 4 - Fluxograma de funcionamento do AquIDtool CaloriMetry - calorimetria.

3.6.4. Interpolação entre $U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$ em função da conversão

De posse dos valores do $U_{ri} A_{ri}$ e do $U_{rf} A_{rf}$, obtidos conforme procedimento de calibração mostrado na seção 3.5.3, o valor do $U_r A_r$ é estimado pela seguinte equação (Sáenz de Buruaga et al., 1997):

$$U_r A_r = U_{ri} A_{ri} + (U_{rf} A_{rf} - U_{ri} A_{ri}) \Phi_p^{\varphi} \quad (45)$$

onde, Φ_p é a fração de sólidos relativa do látex e φ é um parâmetro que pode ser ajustado (Sáenz de Buruaga, 1998), porém neste trabalho φ foi considerado $\varphi = 1$.

O calor trocado através da camisa de refrigeração Q_c , é calculado pela Equação 16 (calorimetria de fluxo de calor). Q_r é estimado utilizando-se o observador de estado de alto ganho (Equação 22, com $Q_{pr} = 0 \text{ W}$) e a X_{calor} , através da Equação 23.

Neste trabalho esta técnica será referenciada como “Bu-cal”.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Potência da sonda de calibração

Vários experimentos foram realizados para identificar o valor da potência da resistência elétrica (ou sonda de calor) utilizada para determinar o valor do $U_r A_r$ antes do início e após o término da reação. Com o reator carregado com água destilada e sob agitação, identificou-se o menor volume de meio reacional que garante uma área suficiente para troca térmica entre o reator e o fluido refrigerante na camisa. Desta forma, definiu-se o comprimento da região de condução de calor (ou zona quente) da resistência. Como o reator utilizado no presente trabalho foi um reator convencional em escala laboratorial considerou-se também, no projeto da resistência, a geometria do reator para garantir a vedação do mesmo durante a aplicação da sonda. A sonda não permaneceu fixada ao reator durante as reações, para se evitar o acúmulo de polímero sobre a superfície da mesma.

Os seguintes equipamentos foram utilizados para verificar o efeito causado pela adição de uma determinada quantidade de calor ao reator: uma resistência elétrica com potência máxima de 250 W, um potenciômetro que permitiu a variação da potência dissipada e um voltímetro e um amperímetro que serviram para a aferição da potência aplicada. As Figuras 5, 7, 9, 11 e 13 mostram a evolução das temperaturas ao se adicionar a sonda de calor com potência de 25, 50, 100, 150 e 200 W, respectivamente, com o reator carregado com látex após uma homopolimerização em emulsão de VAc em batelada a 50 °C, com teor de sólidos de 30 % e vazão na camisa de 4 L/min.

O ponto crítico na determinação do $U_r A_r$ é a existência da diferença ($T_r - T_c$) durante a aplicação da sonda. Esta diferença deve ser mensurável e constante durante o estado estacionário, pois é ela quem determina a exatidão e a reprodutibilidade com que o $U_r A_r$ será estimado, conforme a Equação 37. Percebe-se nas Figuras 6, 8, 10 e 12 que estas condições não foram satisfeitas, já que todos estes experimentos deveriam fornecer o mesmo valor para o $U_r A_r$ (Tabela 1).

Aumentando-se a potência da sonda para 200 W o objetivo foi alcançado. A análise das Figuras 13 e 14 que mostram a evolução das temperaturas e do $U_r A_r$, respectivamente, revela que com esta potência é possível obter ($T_r - T_c$) mensurável e constante no estado estacionário. Nota-se na Tabela 1 um aumento no valor do $U_r A_r$ de acordo com o aumento da potência aplicada e que a diferença entre os valores com 150

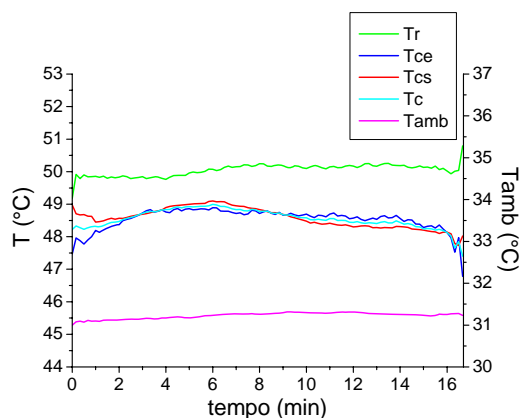
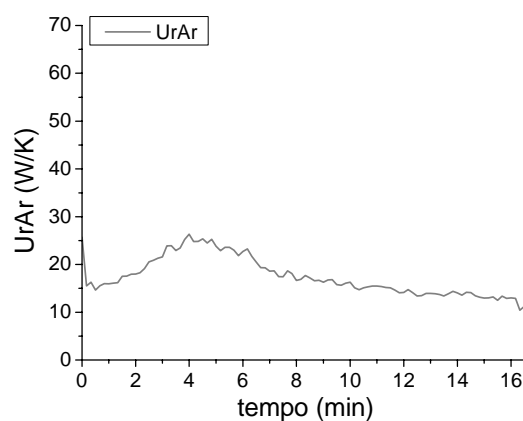
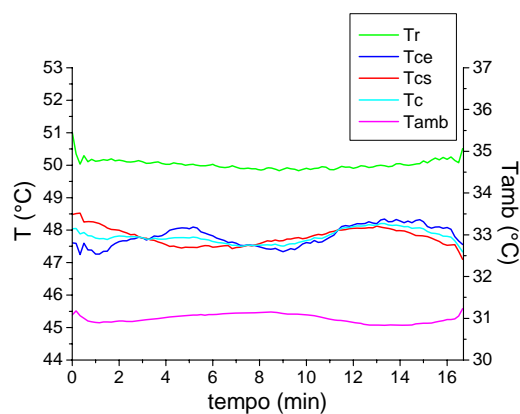
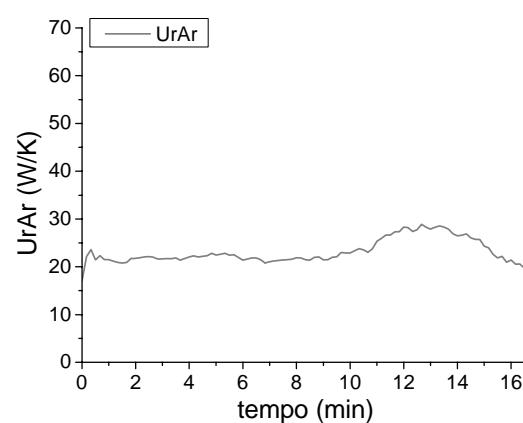
e 200 W é muito menor que a obtida entre as potências anteriores, assim pode-se dizer que houve uma convergência para um valor definido.

Percebe-se que a calibração das temperaturas e a atuação do controlador PI interferem nos resultados, ou seja, ao se adicionar calor através da resistência, independentemente do modo de operação (isotérmico ou isoperibólico) a T_r deve ser maior que a T_c o que não pode ser verdadeiro sem a adição de calor. A diferença entre T_c e T_r , sem a adição de calor, depende da vazão na camisa e principalmente da correta calibração das temperaturas. Este princípio básico precisa ser verificado antes da determinação do $U_r A_r$. A sensibilidade com relação à potência adicionada está relacionada com a quantidade de massa a ser aquecida. Testes preliminares com o reator carregado com água e com resistências elétricas das mais variadas formas e potências demonstraram que a identificação de potências muito baixas é dificultada pela atuação do controlador PI e pelo ruído das medidas. Por outro lado, com potências mais elevadas (no intervalo entre 200 e 900 W) não se observou grandes variações entre os valores encontrados para o $U_r A_r$.

Para a escolha do valor ideal da potência (200 W) a ser aplicada durante as calibrações, considerou-se então a eficiência do controle de temperatura. Como podem ocorrer grandes mudanças nas condições de operação entre as reações, o objetivo foi encontrar a menor potência possível para a determinação do valor do $U_r A_r$, inicial ou final, de forma a minimizar a diferença entre o valor experimental e estimado da conversão. Neste contexto, os experimentos mostrados foram realizados após o término de uma reação, já que neste caso a transferência de calor é afetada pelo acúmulo de polímero na parede do reator. Dependendo do teor de sólidos a transferência de calor é afetada também pela incrustação de polímero sobre a zona quente da sonda de calor, o que dificulta a dissipação do calor e a medição da potência que efetivamente foi aplicada no meio reacional. Ligado a isto está o fato de que quanto maior for a potência da sonda, maior será a perda de calor desta para outras partes do reator. Em um teste efetuado com a resistência energizada e com seu cartucho imerso em água, notou-se uma elevação da temperatura na região de fixação da resistência. Não é possível medir esta potência separadamente o que deve interferir na estimativa do $U_r A_r$, já que pelo voltímetro e o amperímetro calcula-se a potência total consumida pela resistência.

Tabela 1 - Efeito da potência aplicada durante a calibração.

Potência (W)	25	50	100	150	200
$U_r A_r$ (W/K)	17	23	33	44	46

Figura 5 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 25 W .Figura 6 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 25 W .Figura 7 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 50 W .Figura 8 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 50 W .

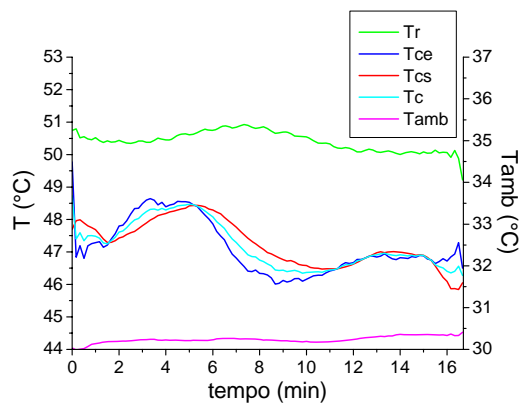


Figura 9 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 100 W.

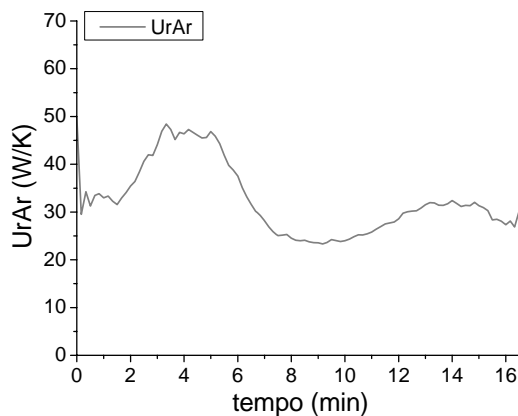


Figura 10 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 100 W.

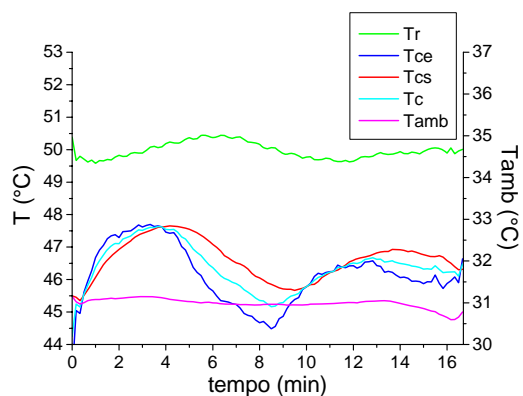


Figura 11 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 150 W.

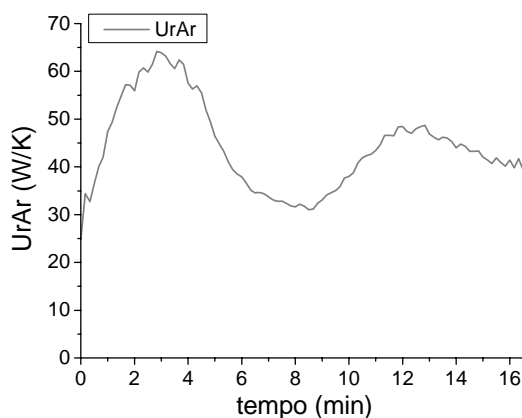


Figura 12 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 150 W.

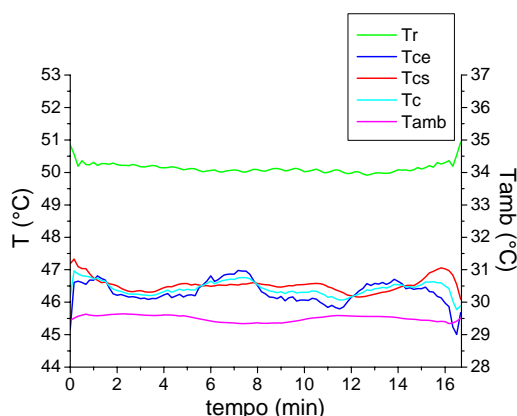


Figura 13 - Evolução das temperaturas durante a calibração com 200 W .

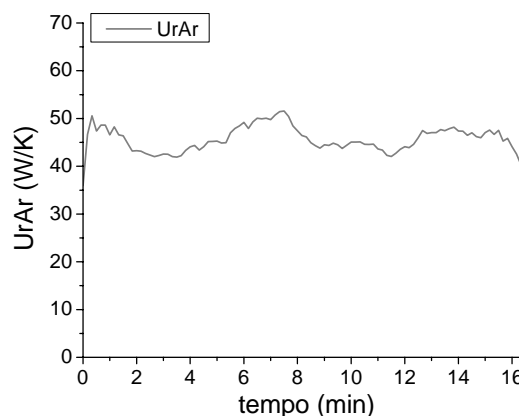


Figura 14 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) durante a calibração com 200 W .

4.2. Temperatura da camisa constante em calorimetria isoperibólica

Em calorimetria isoperibólica é necessário manter a temperatura da camisa, T_c constante. Estudos anteriores mostraram que além de avaliar a influência da vazão de fluido refrigerante, que em baixa vazão pode tornar T_{cs} maior que T_{ce} devido ao calor gerado pela reação, fazendo T_c oscilar, é necessário definir quais temperaturas serão medidas e qual temperatura deve ser controlada para se atingir condições isoperibólicas.

Inicialmente devido à robustez do sistema de troca térmica do reator, optou-se pela operação em malha aberta. A válvula do vapor e a válvula da água fria foram abertas de modo a se atingir a temperatura de reação e assim ficando ao longo de todo o tempo de operação. Adicionando uma potência conhecida (900 W) ao reator carregado com água, observou-se (Figura 15) que houve uma elevação da T_c durante a aplicação de calor, além disso, após a retirada da sonda o sistema não retornou ao seu estado inicial. Ainda que uma fonte de calor não fosse adicionada, haveria uma elevação ou variação da T_c na operação em malha aberta, devido ao calor gerado pelo funcionamento das bombas centrífugas e pela variação da temperatura do fluido refrigerante na torre de refrigeração. Em situações reais de reação, o aumento da T_c é responsável por inviabilizar a estimativa da conversão através da calorimetria de fluxo de calor.

Como segundo experimento optou-se por verificar a possibilidade de estar ocorrendo o retorno de fluido refrigerante na entrada da camisa.

Por este motivo, uma válvula de fluxo único foi instalada na entrada da camisa, no entanto, conforme mostra a Figura 16, embora a vazão na camisa não tenha sido afetada a elevação de T_{ce} persistiu.

No terceiro experimento (Figura 17) trabalhou-se em malha fechada, definindo T_{ce} como variável a ser controlada pelo controlador proporcional integral PI utilizado nestes experimentos. Devido à expressiva melhora nos resultados optou-se por realizar um novo experimento, entretanto, com T_{cs} como variável controlada. A Figura 18 mostra o resultado obtido destacando-se que, deste modo, aumentou-se a eficiência do sistema de controle, pois a geração de calor no reator que poderia fazer com que T_{cs} aumentasse é considerada pelo controlador. Porém, é importante lembrar que a relação entre a quantidade de calor gerado/vazão na camisa e a estabilidade do controlador devem ser analisadas antes da generalização da forma de controle a ser escolhida.

Todos os experimentos apresentados nesta seção foram realizados com a mesma vazão de fluido refrigerante na camisa.

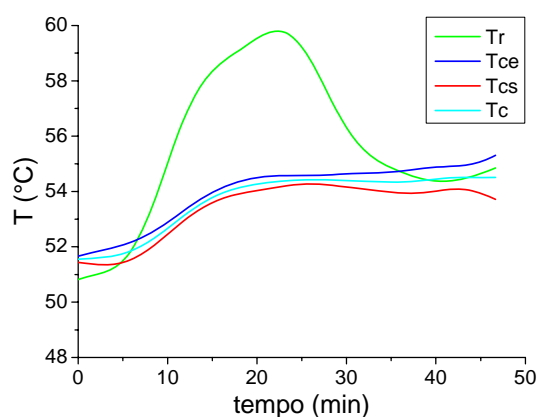


Figura 15 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha aberta.

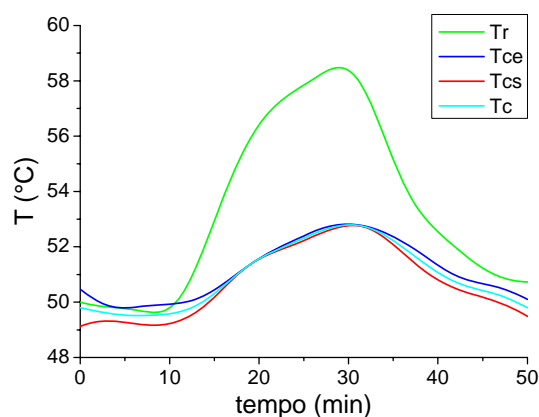


Figura 16 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha aberta e com uma válvula de fluxo único na entrada da camisa.

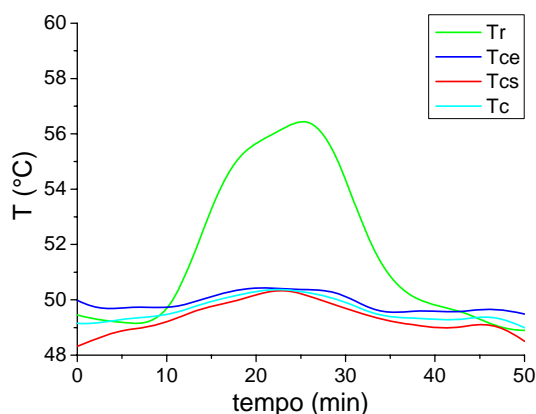


Figura 17 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha fechada, com a temperatura da entrada da camisa (T_{ce}) como variável a ser controlada.

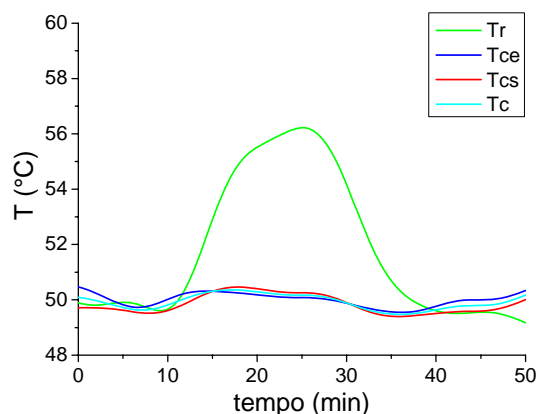


Figura 18 - Evolução das temperaturas com o sistema operando em malha fechada, com a temperatura da saída da camisa (T_{cs}) como variável a ser controlada.

4.3. Comportamento dinâmico da planta piloto em polimerizações em emulsão

As reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila em batelada com teor de sólidos de 30 % foram realizadas com a mesma formulação e na mesma temperatura de reação 50 °C. Na Tabela 2 encontra-se a formulação utilizada nas reações.

O tempo de amostragem utilizado para a medição das temperaturas foi de 10 s, da vazão de fluido refrigerante foi de 15 min e para a gravimetria foi de 5 min no período de maior exotermia da reação e de 10 min no restante da reação.

A solução contendo o iniciador foi aquecida à temperatura de 40 °C no momento da sua alimentação (o tempo de aquecimento foi de aproximadamente 1 min), para evitar uma redução na temperatura do reator o que provocaria um desvio entre a conversão experimental e a estimada no período inicial da reação. A vazão de nitrogênio foi mantida constante e muito baixa não afetando as medidas de temperatura.

Tabela 2 - Formulação utilizada nas reações R1 - R9.

Reações	VAc (g)	H ₂ O (g)	NaHCO ₃ (g)	SLS (g)	KPS (g)
R1 - R9	1260	2940	8	10	9

A Tabela 3 mostra a técnica calorimétrica aplicada em cada reação, bem como a respectiva vazão de fluido refrigerante na camisa, que foi mantida constante durante as reações. O $U_{ri} A_{ri}$ e o $U_{rf} A_{rf}$ foram determinados através do procedimento de calibração com a sonda de calor.

Tabela 3 - Dados calorimétricos das reações R1 - R8.

Reação	Modo de operação	Vazão na camisa (L/min)	$U_{ri} A_{ri}$ (W/K)	$U_{rf} A_{rf}$ (W/K)	Decréscimo $U_r A_r$ (%)	Amostras coletadas
R1	Isotérmico	24	130	92	29	13
R2	Isotérmico	7	81	66	19	20
R3	Isoperibólico	24	187	86	54	25
R4	Isoperibólico	7	95	74	22	21
R5	Isotérmico	21	141	106	25	13
R6	Isotérmico	4	66	51	23	12
R7	Isotérmico	21	137	116	15	19
R8	Isotérmico	4	73	64	12	21

O fluxo de calor condutivo através da camisa varia linearmente com a diferença de temperatura ($T_c - T_r$), o que provoca a variação no valor estimado para $U_r A_r$ entre as diferentes reações. O coeficiente $U_r A_r$ depende do teor de sólidos e da área disponível para troca térmica entre o meio reacional e a camisa, logo $U_r A_r$ varia ao longo da reação. Na Tabela 3 pode-se observar que $U_r A_r$ decresce com o tempo (o valor inicial ($U_{ri} A_{ri}$) é maior que o valor final ($U_{rf} A_{rf}$)), uma vez que a viscosidade do meio reacional aumenta e há um acúmulo de polímero na parede do reator.

Considerando que o raio do reator é constante (Apêndice A, $r = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) pode-se estimar a variação do A_r entre o início e o final da reação devido à retirada de amostras e à contração volumétrica (diferença entre reagentes e produto).

O número médio de amostras coletadas por reação foi 18 (Tabela 3) e o volume coletado por amostra foi de aproximadamente 6 mL, logo a diferença entre o volume inicial e final da reação, referente à retirada de amostras, foi de $108 \text{ mL} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Para o cálculo da variação do

A_r , considerou-se que a velocidade de agitação foi mantida constante e que a conversão final foi de 100 %. As massas específicas (50 °C) da água $\rho_{H_2O} = 988 \text{ kg/m}^3$, do monômero (VAc) $\rho_M = 934 \text{ kg/m}^3$ e do polímero (PVAc) $\rho_P = 1170 \text{ kg/m}^3$, foram retiradas de Kemmere (1999). O volume dos sólidos não poliméricos (tamponante, emulsificante e iniciador) foi desprezado.

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{2,940}{988} = 2,976 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_M = \frac{m_M}{\rho_M} = \frac{1,260}{934} = 1,349 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_P = \frac{m_P}{\rho_P} = \frac{1,260}{1170} = 1,077 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{inicial} = V_{H_2O} + V_M$$

$$V_{inicial} = 4,325 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4325 \text{ mL}$$

$$V_{final} = V_{H_2O} + V_P - V_{amostras}$$

$$V_{final} = 3,945 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 3945 \text{ mL}$$

$$V_{inicial} - V_{final} = 380 \text{ mL}$$

$$A_{cilindro} = 2 \frac{V}{r} + \pi r^2$$

$$A_{cilindro \text{ inicial}} = 2 \frac{4,325 \cdot 10^{-3}}{8,1 \cdot 10^{-2}} + \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2$$

$$A_{cilindro \text{ inicial}} = 1,274 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$$

$$A_{cilindro \text{ final}} = 2 \frac{3,945 \cdot 10^{-3}}{8,1 \cdot 10^{-2}} + \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2$$

$$A_{cilindro \text{ final}} = 1,180 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$$

Desprezando-se a variação do volume devido ao vórtice, que varia principalmente com a agitação e a quantidade de fluido, o decréscimo do A_r é de aproximadamente 7 %. Isso não é suficiente para

justificar o decréscimo do $U_r A_r$, que é maior que 11 % em todas as reações.

$$A_r \text{ decréscimo} = \left[\frac{A_{\text{cilindro inicial}} - A_{\text{cilindro final}}}{A_{\text{cilindro inicial}}} \right] 100 = 7 \%$$

A Figura 19 mostra a camada de polímero que se formou sobre a zona quente da resistência elétrica utilizada para determinar o valor do $U_{rf} A_{rf}$, após uma reação de homopolimerização em emulsão de Sty em batelada a 80 °C e com teor de sólidos de 30 %. Nas reações R1 - R8, realizadas com VAc, praticamente não houve a formação desta camada de polímero, o que conferiu uma maior credibilidade para as medidas do $U_{rf} A_{rf}$.

Neste trabalho, durante a calibração para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$ não houve a formação de nenhum tipo de depósito sobre a superfície da resistência, independentemente do monômero e do teor de sólidos utilizado.



Figura 19 - Incrustação de polímero sobre a zona quente da resistência elétrica utilizada para determinar o $U_{rf} A_{rf}$.

4.3.1. Efeito da vazão de fluido refrigerante na estimativa da conversão

A Figura 20 mostra a evolução das temperaturas durante as reações R1 e R2. Conforme mostra a figura, devido ao calor gerado pela reação e a fraca atuação do controlador PI, a condição isotérmica não foi atingida, por este motivo foi necessário considerar a variação da temperatura do reator no cálculo de Q_r .

Como as reações R1 e R2 foram realizadas com diferentes vazões de fluido refrigerante 24 e 7 L/min, respectivamente, esperava-se que os valores de ΔT_c (diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa) também fossem consideravelmente diferentes. No entanto, entre a reação R1 e a reação R2 várias alterações foram efetuadas na unidade

experimental, o que pode ter contribuído para que os valores obtidos para ΔT_c antes do início da reação, no estado estacionário, fossem semelhantes.

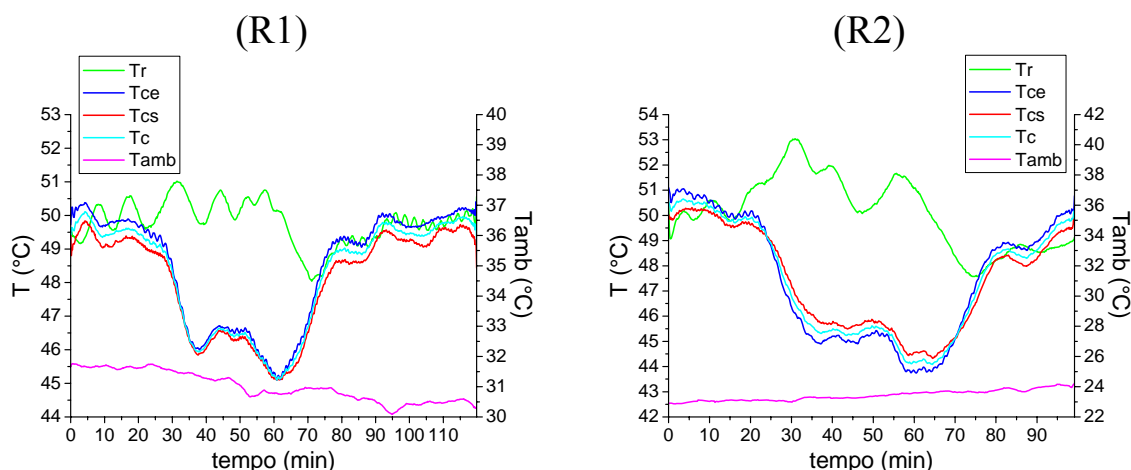


Figura 20 - Evolução das temperaturas nas reações R1 e R2.

As Figuras 21 e 22 mostram o calor gerado e a conversão nas reações R1 e R2, respectivamente. Pode-se perceber uma boa concordância entre os dados gravimétricos e calorimétricos, estimados através da realização de calibrações para a determinação do $U_r A_r$ (Bucal), mesmo com um aumento do tempo de residência do fluido refrigerante na camisa como no caso da R2.

Como as estimativas do calor gerado e da conversão fornecidas pelas técnicas Ot-grav e Es-grav são baseadas em dados gravimétricos, elas servem de referência para a identificação do comportamento dinâmico destas variáveis. No entanto, isso não quer dizer que ambas as metodologias vão fornecer estimativas confiáveis da conversão. Um exemplo disso pode ser visto na Figura 21(R1) em que não foi possível estimar o calor gerado na R1 através da técnica Es-grav, possivelmente devido à alta vazão na camisa ($\Delta T_c \approx 0^\circ\text{C}$). Como a Es-Tcs é uma combinação de ambas as técnicas, Ot-grav e Es-grav, é natural imaginar que quando estas fornecerem bons resultados também os teremos utilizando Es-Tcs, como ocorreu no caso da R2.

Em todas as técnicas utilizadas neste trabalho, valores negativos do calor gerado pela reação foram desconsiderados, ou seja, antes do cálculo da conversão os valores de $Q_r < 0\text{ W}$, foram substituídos por $Q_r = 0\text{ W}$.

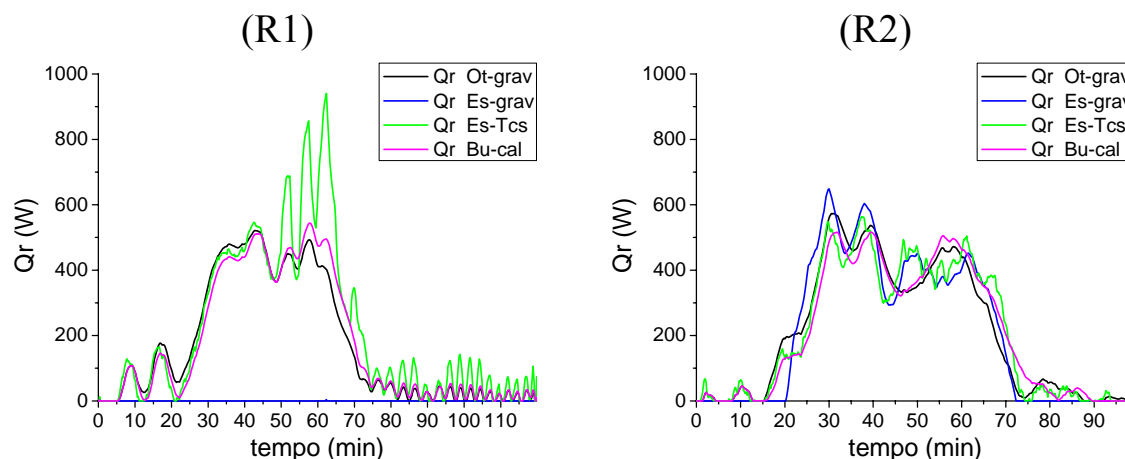


Figura 21 - Calor gerado (Q_r) nas reações R1 e R2.

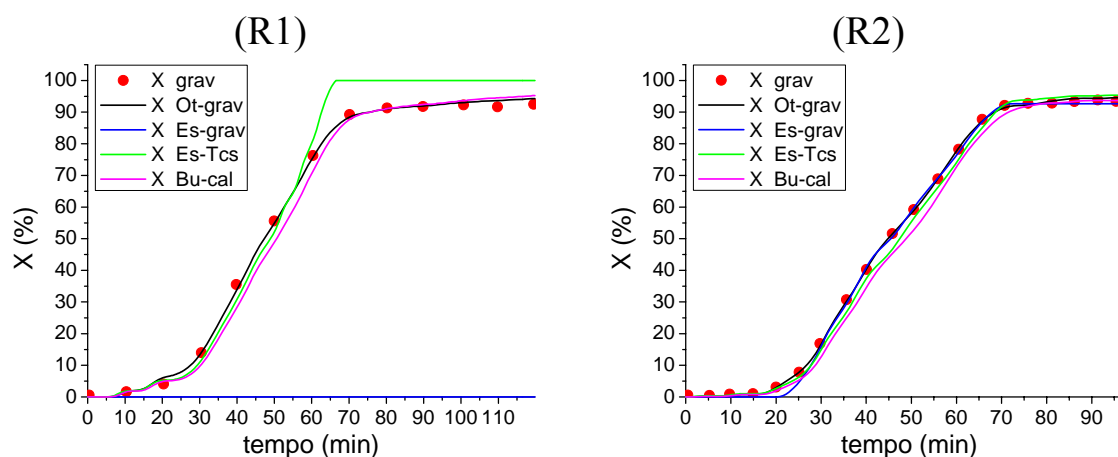


Figura 22 - Conversão (X) nas reações R1 e R2.

A Figura 23 mostra a evolução das temperaturas nas reações R3 e R4, que foram realizadas em modo isoperibólico. Nesta técnica, a vazão na camisa deve ser alta o suficiente para assegurar que a temperatura da camisa permaneça praticamente constante durante a reação. Na reação R3, devido à alta vazão na camisa, T_{ce} permaneceu maior que T_{cs} , na região de maior exotermia entre 65 e 110 *min* de reação. Este comportamento não foi observado nas reações realizadas com baixa vazão na camisa (R2 e R4), conforme é mostrado nas Figuras 20(R2, modo isotérmico) e 23(R4, modo isoperibólico).

O valor da vazão de fluido refrigerante considerado como alta vazão (24 *L/min*), neste caso, é suficiente para tornar o valor de ΔT_c desprezível (valor obtido antes do início da reação, no estado estacionário) para o reator utilizado, o que garante a aplicação da calorimetria isoperibólica. Por outro lado, a vazão aplicada na reação R4 (7 *L/min*) fez com que a variação da temperatura do reator fosse o dobro

da obtida na reação R3 (Figura 23). O que em alguns casos pode inviabilizar a aplicação desta técnica, por questões de segurança ou pelo não atendimento as hipóteses assumidas, entre elas a de que a temperatura da camisa deve ser mantida constante (condições isoperibólicas).

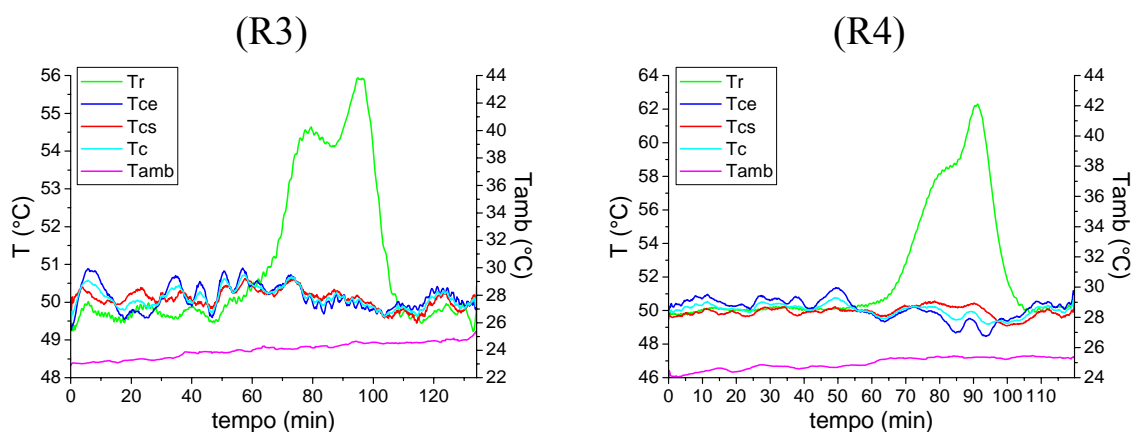


Figura 23 - Evolução das temperaturas nas reações R3 e R4.

O efeito da baixa vazão de fluido refrigerante em calorimetria isoperibólica pode ser identificado pelo aumento do pico do calor gerado pela reação, já que em baixa vazão há uma maior dificuldade em se eliminar diretamente através da camisa o calor gerado pela reação (Figura 24). Os resultados obtidos para a estimativa da conversão (Figura 25) foram similares aos obtidos em modo isotérmico, mostrando que as técnicas Ot-grav e Bu-cal independem do modo de operação e da vazão na camisa, enquanto que Es-grav e Es-Tcs dependem da vazão na camisa para fornecer uma predição satisfatória da conversão.

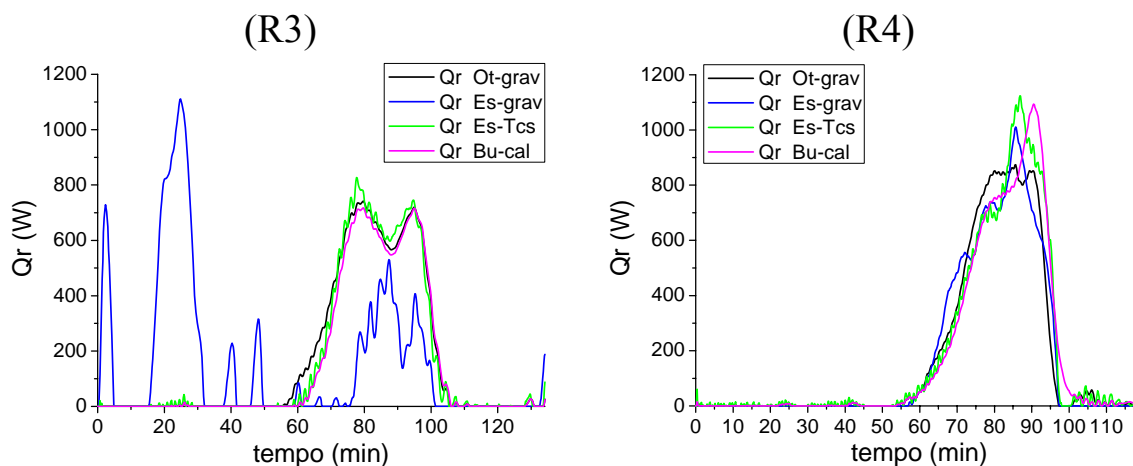


Figura 24 - Calor gerado (Q_r) nas reações R3 e R4.

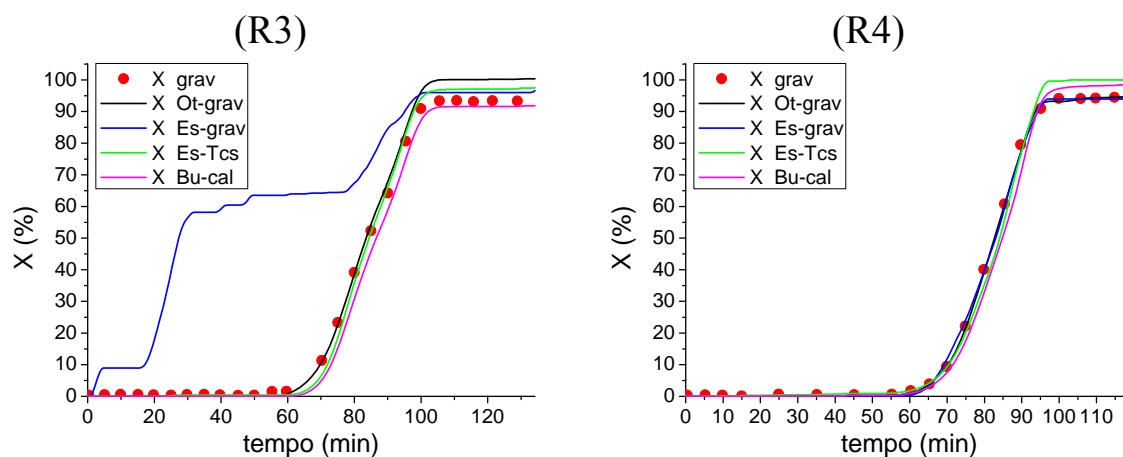


Figura 25 - Conversão (X) nas reações R3 e R4.

4.3.2 Perturbação causada pela presença de inibidor

A aplicação de técnicas calorimétricas em reatores em escala laboratorial, como o utilizado no presente trabalho, permite uma maior aproximação com a realidade encontrada em muitas plantas industriais. Nestas plantas as medidas de temperatura podem ser influenciadas pela presença de ruídos de várias naturezas, diminuindo neste caso, a sensibilidade das medidas calorimétricas com relação ao calor gerado pela reação. Com o objetivo de identificar a robustez da metodologia utilizada na estimativa da conversão, adicionou-se um inibidor ao meio reacional após o início da reação.

Para que fosse possível analisar o efeito causado pela presença de uma perturbação na estimativa da conversão repetiram-se as reações R1 e R2. As reações R5 e R7 referem-se à reação R1 (alta vazão), enquanto

que as reações R6 e R8 referem-se à reação R2 (baixa vazão). Não foi possível realizar as reações R5 e R7 com a mesma vazão de fluido refrigerante utilizada na reação R1 (Tabela 3), devido à ocorrência de vazamentos no trocador de calor e a necessidade de se garantir uma vazão constante na camisa durante as reações. As reações R6 e R8 foram realizadas com uma vazão de fluido refrigerante menor que a utilizada na reação R2 (Tabela 3) com o intuito de aumentar o valor de ΔT_c . Valores de vazão de fluido refrigerante abaixo do utilizado nas reações R6 e R8 podem inviabilizar o controle de temperatura.

As reações R5, R6, R7 e R8 foram realizadas após uma nova calibração do sistema de aquisição de temperatura o que alterou o valor de ΔT_c com relação ao obtido no estado estacionário até então. Observando a Figura 26 nota-se que nas reações R5 - R8, T_{ce} permaneceu menor que T_{cs} , no período de maior exotermia das reações, isto sugere que o tempo de residência do fluido refrigerante na camisa foi expressivo, mesmo em alta vazão (R5 e R7).

Nas reações R7 e R8 adicionou-se uma solução de inibidor (10 mL de uma solução aquosa 1 % de hidroquinona) aos 40 e 44 min de reação, respectivamente. A linha tracejada na Figura 26 indica o momento da adição do inibidor. Percebe-se na Figura 26 que o comportamento dinâmico das temperaturas durante as reações R7 e R8 foi modificado pela presença do inibidor. As reações tornaram-se mais lentas em comparação a R5 e R6 e a variação da temperatura da camisa aumentou após a adição do inibidor, no entanto, a diferença de temperatura entre o reator e a camisa diminuiu o que significa que o pico de calor gerado foi menor.

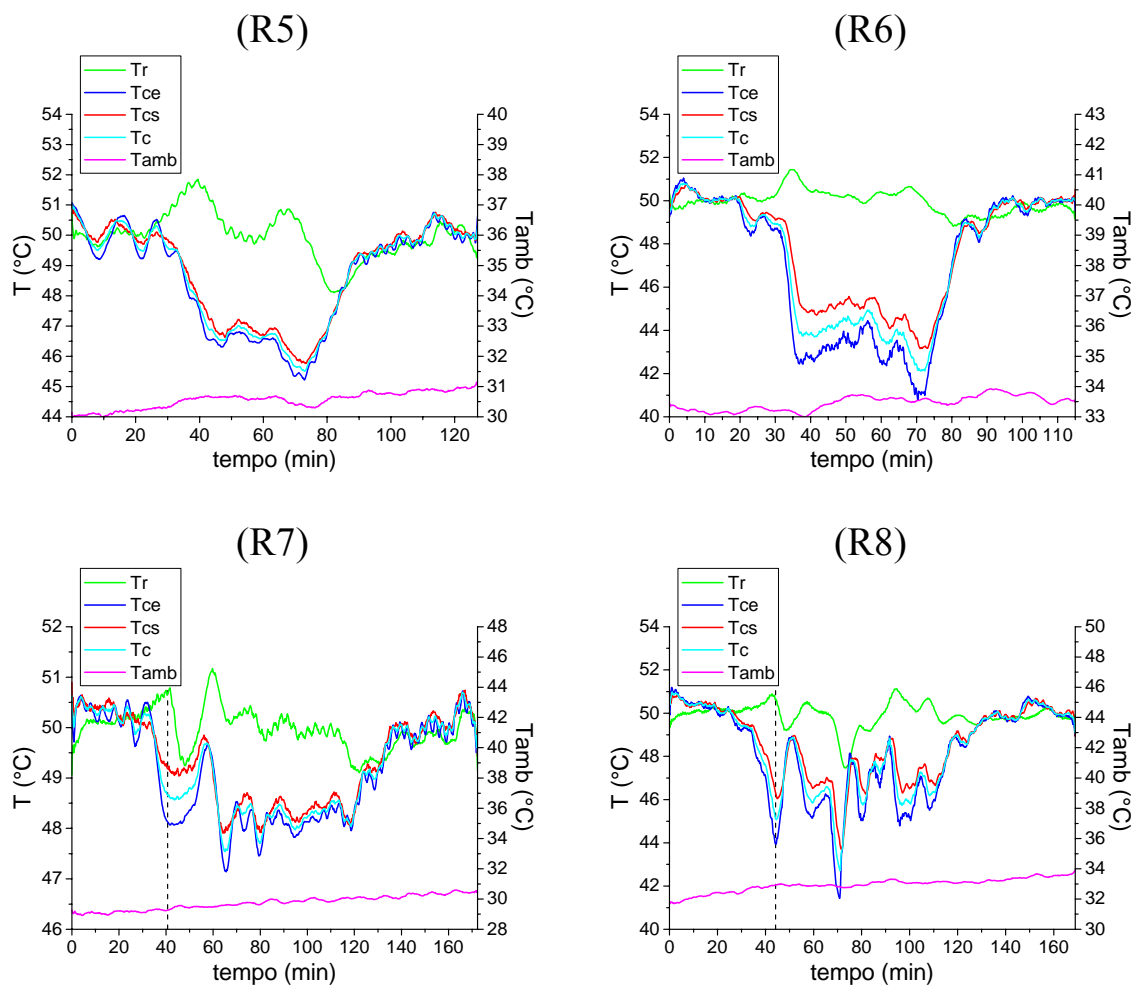


Figura 26 - Evolução das temperaturas nas reações R5 - R8.

As Figuras 27 e 28 mostram a evolução do calor gerado e da conversão nas reações R5 e R7. Observando-se os resultados da aplicação das técnicas Ot-grav, Es-Tcs e Bu-cal na R7, nota-se que o pico do calor gerado foi reduzido praticamente pela metade em relação a R5. Na R7 no intervalo entre 40 e 60 *min* durante o qual o inibidor atuou, houve uma expressiva redução do calor gerado pela reação, refletindo-se no desvio observado neste intervalo, na trajetória da curva de conversão experimental e estimada.

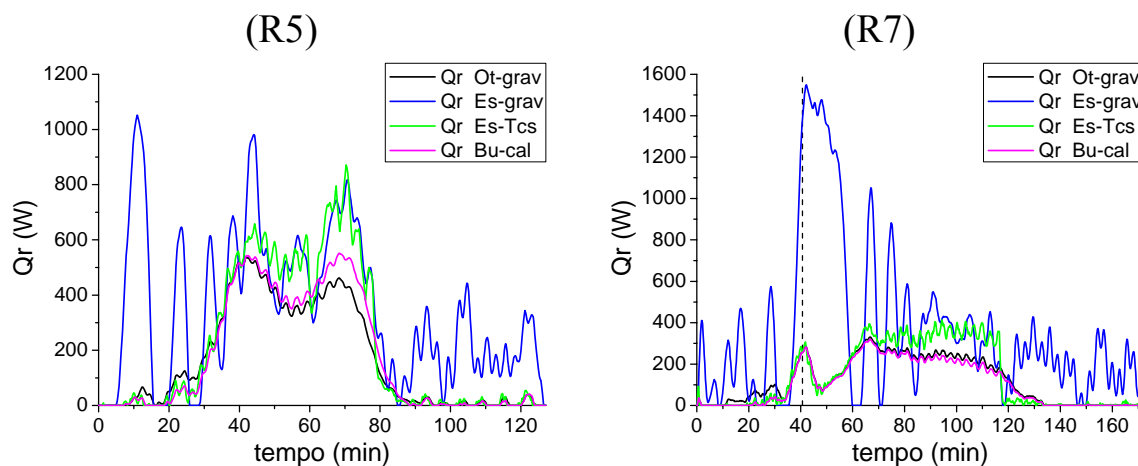


Figura 27 - Calor gerado (Q_r) nas reações R5 e R7.

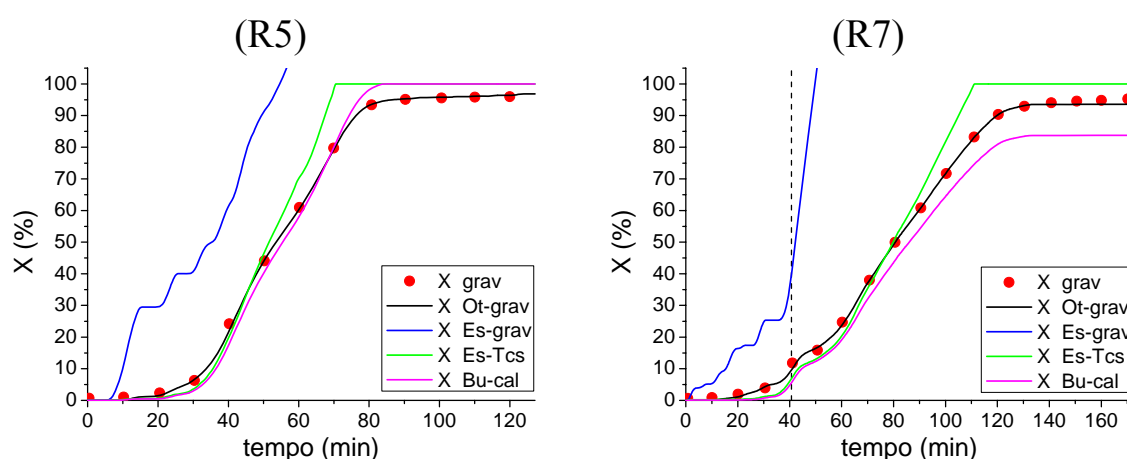


Figura 28 - Conversão (X) nas reações R5 e R7.

A reação R8 foi realizada praticamente com a mesma vazão da R6, adicionando-se a mesma quantidade de inibidor (hidroquinona) utilizada na reação R7. As Figuras 29 e 30 mostram a evolução do calor gerado e da conversão nas reações R6 e R8. Pode-se notar que nestas reações a diferença entre a conversão obtida a partir de Bu-cal e a medida experimentalmente é semelhante, indicando que neste caso a estimativa da conversão não foi afetada pela presença do inibidor (perturbação).

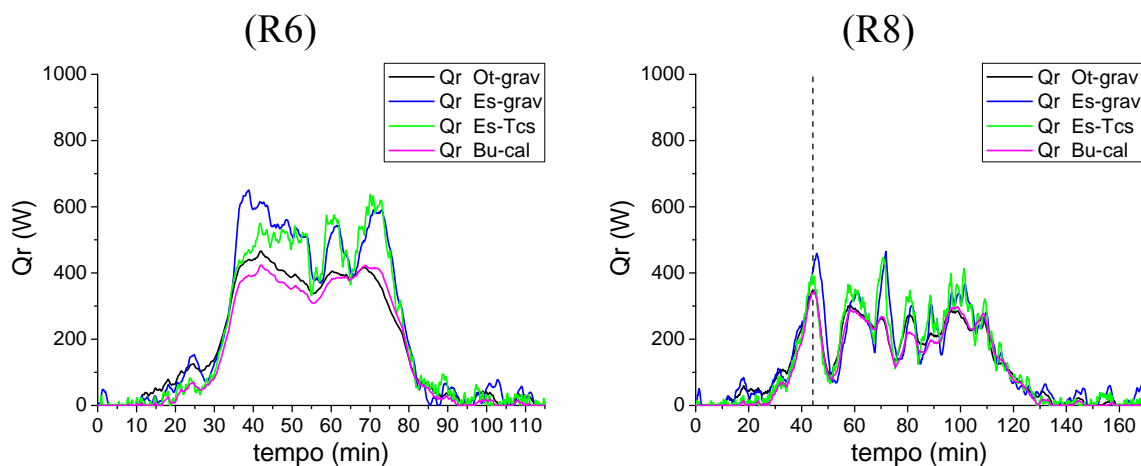


Figura 29 - Calor gerado (Q_r) nas reações R6 e R8.

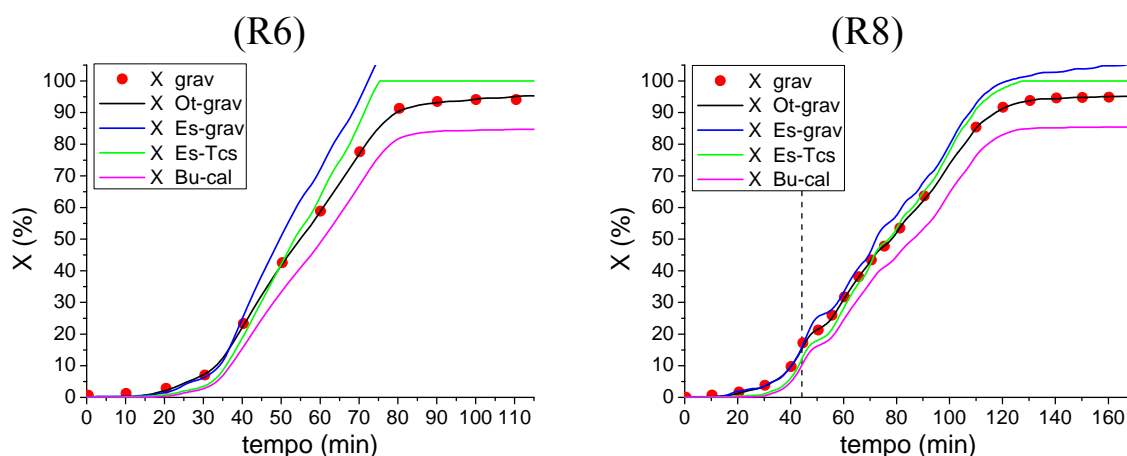


Figura 30 - Conversão (X) nas reações R6 e R8.

A Tabela 4 mostra de forma preliminar e resumida as vantagens e desvantagens de cada técnica calorimétrica empregada. Em todos os casos estudados e apresentados neste trabalho, os dados gravimétricos utilizados na estimativa da conversão a partir das técnicas Ot-grav e Es-grav, correspondem somente aos pontos vermelhos mostrados nos gráficos, que representam também os instantes em que as amostras foram coletadas. Nestes mesmos gráficos a evolução da conversão refere-se à conversão instantânea.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens de cada técnica calorimétrica.

Técnica calorimétrica	Vantagens	Desvantagens
<p>Calorimetria adaptativa (Ot-grav)</p> <p>-> calorimetria de fluxo de calor;</p>	<p>Fornecer uma excelente predição da conversão e demonstra robustez com relação a variações nas condições de operação do processo e também de alterações na formulação da reação.</p>	<p>O uso de equações empíricas para representar $U_r A_r$ e Q_{pr} e a necessidade de medidas experimentais da conversão para a atualização destas variáveis.</p> <p>Depende do valor do $U_{ri} A_{ri}$.</p>
<p>Calorimetria adaptativa sem o modelo do $U_r A_r$ (Es-grav)</p> <p>-> calorimetria de balanço de calor;</p> <p>-> $Q_{pc} = b_1$ e $Q_{pr} = 0 \text{ W}$;</p>	<p>Permite maior entendimento sobre a dinâmica da camisa de refrigeração.</p> <p>Não requer o conhecimento prévio da dependência do $U_r A_r$ com o teor de sólidos do látex.</p>	<p>O uso do balanço de energia da camisa exige a medição da vazão de fluido refrigerante.</p> <p>Depende da coleta de amostras do meio reacional e somente produz estimativas satisfatórias da conversão se as perdas de calor forem identificáveis.</p>
<p>Combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor: monitoramento sem a coleta de amostras (Es-Tcs)</p> <p>-> calorimetria de fluxo de calor;</p> <p>-> T_{cs} é estimado através do balanço de energia da camisa;</p> <p>-> $Q_{pc} = b_3$ e $Q_{pr} = 0 \text{ W}$;</p>	<p>Não depende da coleta de amostras do meio reacional, nem da inserção de conhecimento através de outras técnicas. Pode ser aplicada em tempo real assumindo um comportamento variável de $U_r A_r$.</p>	<p>O uso do balanço de energia da camisa exige a medição da vazão de fluido refrigerante.</p> <p>Possui baixa sensibilidade com relação à identificação das perdas de calor.</p> <p>Depende do valor do $U_{ri} A_{ri}$.</p>

Continuação da Tabela 4.

Técnica calorimétrica	Vantagens	Desvantagens
<p>Interpolação entre $U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$ em função da conversão (Bu-cal)</p> <p>-> calorimetria de fluxo de calor; -> $Q_{pr} = 0 W$; -> para a estimativa da conversão com $U_r A_r$ constante e igual a $U_{ri} A_{ri}$, considera-se $U_{ri} A_{ri} = U_{rf} A_{rf}$ (UA-cst)</p>	<p>Não depende da coleta de amostras do meio reacional, do modo de operação, da vazão na camisa e da inserção de conhecimento através de outras técnicas. A simplicidade é o seu maior atrativo.</p>	<p>A aplicação em tempo real depende da reprodutibilidade das reações. Geralmente a determinação do $U_{rf} A_{rf}$ é prejudicada pela formação de uma camada de polímero sobre a zona quente da resistência elétrica. Depende do valor do $U_{ri} A_{ri}$ e do $U_{rf} A_{rf}$.</p>

4.4. Purga com nitrogênio e temperatura de alimentação do iniciador

A polimerização em emulsão é uma polimerização via radicais livres na qual a cinética é afetada severamente pela presença de pequenas quantidades de inibidores e retardadores. Inibidores param completamente a polimerização, enquanto que retardadores causam somente uma redução da velocidade de polimerização. Inibição e retardamento são freqüentemente as causas da irreprodutibilidade de reações de polimerização. Neste contexto o oxigênio usualmente é considerado como um inibidor ideal. Estudos cinéticos em polimerizações em emulsão são normalmente efetuados na ausência de oxigênio. Porém, em reações realizadas na indústria ou até mesmo em laboratório, é difícil eliminar completamente esta impureza.

López de Arbina et al. (1998) investigaram a influência do oxigênio na cinética da iniciação química da homopolimerização em emulsão de estireno e na copolimerização em emulsão de estireno/acrilato de butila através da calorimetria. Segundo os autores no início do processo, a fase aquosa está saturada com oxigênio que por sua vez, se liga aos radicais livres produzidos pela decomposição do iniciador o que conduz a um período de inibição. O oxigênio é consumido neste processo e conseqüentemente sua concentração na fase líquida diminui. Um ponto é alcançado no qual não há oxigênio suficiente na fase líquida para se ligar a todos os radicais produzidos

pelo iniciador e a polimerização inicia. Porém, o oxigênio não desaparece completamente da fase líquida porque mais oxigênio se difunde da fase gás (topo do reator) o que causa um retardamento na velocidade de polimerização.

Os autores relatam ainda que sob condições de saturação de oxigênio no meio reacional no início da reação, um considerável período de inibição foi observado nas reações com baixa concentração de iniciador. Quando a relação entre o volume da fase gás e o volume da fase líquida decresceu, um aumento da velocidade de polimerização e uma diminuição no período de retardamento foi observado. Nos casos em que uma vazão suficientemente alta de nitrogênio foi aplicada não houve inibição, entretanto, nas reações em que a vazão de nitrogênio foi muito alta percebeu-se uma perda excessiva de monômero.

A Figura 31 mostra a evolução das temperaturas na reação R9 realizada em calorimetria isoperibólica com as mesmas especificações de formulação e vazão de fluido refrigerante da reação R3 (Tabela 3), no entanto, com uma alta vazão de nitrogênio. Para se obter a conversão estimada mostrada na Figura 32 aplicou-se calorimetria de fluxo de calor, porém o valor do $U_r A_r$ foi calculado com base nos dados gravimétricos.

De forma similar aos resultados obtidos por López de Arbina et al. (1998), devido à alta vazão de nitrogênio e a inexistência de condensador houve uma acentuada perda de monômero por evaporação, com isso o valor final da conversão medida experimentalmente ficou abaixo de 80 %. Nos casos onde ocorreu um longo período de inibição como, por exemplo, nas reações R3 e R4 (Figura 25) a estimativa da conversão através das técnicas calorimétricas não foi afetada.

Com relação à Figura 32, pode-se observar ainda a importância de se atingir o estado estacionário antes da alimentação do iniciador, pois com a adição do mesmo à “temperatura ambiente” a temperatura do reator diminui ainda mais, ocasionando o erro no início da estimativa da conversão observado na Figura 32.

A adição do iniciador dissolvido em água destilada pode interferir consideravelmente na medição dos dados calorimétricos no início da reação para o caso batelada. Dependendo da relação massa adicionada/massa do meio reacional e da relação temperatura de alimentação/temperatura de reação o erro provocado pode ser expressivo.

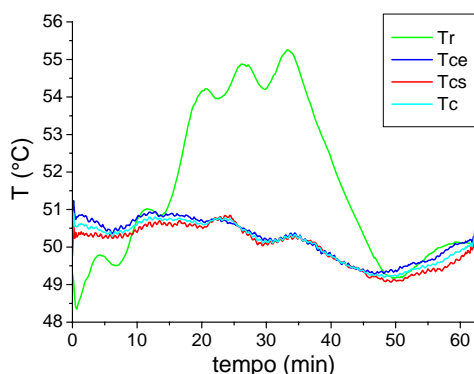


Figura 31 - Evolução das temperaturas na reação R9.

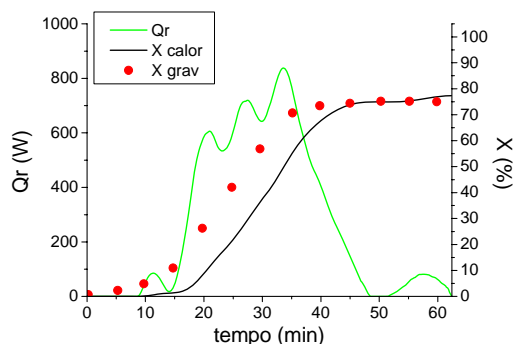


Figura 32 - Calor gerado (Q_r) e conversão (X) na reação R9 aplicando calorimetria de fluxo de calor.

4.5. Aplicação da ferramenta AquIDtool CaloriMetry

Nesta parte do trabalho, além de uma reforma geral (*retrofitting*) no sistema elétrico utilizado para a aquisição de dados e controle de temperatura da planta piloto, também foram realizadas pequenas alterações no sistema hidráulico e pneumático, a fim de tornar a operação mais robusta e funcional. Com o novo módulo de aquisição de dados instalado, iniciaram-se os testes com a interface homem máquina (tempo de processamento e funcionalidade). Logo após a implementação do filtro digital, procedeu-se uma rigorosa calibração das temperaturas e então a identificação do modelo do processo para o controle de temperatura. O tempo de amostragem utilizado para a medição das temperaturas, da vazão de fluido refrigerante e da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação foi de 10 s.

Pela Tabela 5 pode-se ter um panorama das reações realizadas para validar o AquIDtool CaloriMetry. Procurou-se definir circunstâncias em que o aplicativo fosse exigido ao máximo, como por exemplo, realizar reações de homopolimerização com diferentes monômeros, tanto em batelada como em semicontínuo. Resultados muito distintos podem ser obtidos ao se variar em conjunto ou individualmente a temperatura de reação, a vazão na camisa e o teor de sólidos, constituindo esta uma boa forma de avaliação e refinamento do aplicativo.

Tabela 5 - Dados das polimerizações realizadas via AquIDtool CaloriMetry.

Reação	Monômero	T (°C)	Teor de sólidos	Modo de operação	Vazão na camisa	Batelada	Semicontínuo
R10	VAc	50	0,30	Isotérmico/ Instabilidade	Alta	Sim	
R11	VAc	50	0,30	Isotérmico/ Isoperibólico	Baixa	Sim	
R12	VAc	50	0,30	Isotérmico/ Isoperibólico	Alta	Sim	
R13	VAc	50	0,42	Isotérmico	Alta	Sim	
R14	VAc	50	0,26	Isotérmico	Alta	Sim	
R15	VAc	50	0,39	Isotérmico	Alta		Sim
R16	VAc	50	0,39	Isotérmico	Baixa		Sim
R17	VAc	50	0,39	Isotérmico	Alta		Sim
R18	VAc	50	0,35	Isotérmico	Alta		Sim
R19	VAc	50	0,35	Isotérmico	Alta		Sim
R20	VAc	50	0,30	Isoperibólico	Alta	Sim	
R21	Sty	80	0,30	Isotérmico	Alta	Sim	
R22	Sty	80	0,30	Isotérmico	Baixa	Sim	
R23	Sty	80	0,27	Isoperibólico	Alta	Sim	
R24	Sty	70	0,48	Isoperibólico	Alta		Sim
R25	Sty	70	0,48	Isoperibólico	Baixa		Sim
R26	Sty	80	0,27	Isoperibólico	Alta	Sim	
R27	VAc	50	0,30	Isotérmico	Alta	Sim	

A Tabela 6 mostra os reagentes utilizados em cada uma das reações, bem como a massa da carga inicial e a alimentada. Nas reações em que se adicionou ácido metacrílico (MAA) ou acrilato de butila (BuA), os cálculos calorimétricos foram realizados considerando como se fossem somente homopolimerizações de Sty ou VAc, respectivamente. Isto porque as massas dos monômeros MAA e BuA

4.5.1. Operação em modo isotérmico e isoperibólico na mesma reação

A realização de reações em um dos modos: isotérmico ou isoperibólico pode facilitar o controle de temperatura e simplificar as medidas calorimétricas para o caso de reatores em escala laboratorial, entretanto, em reatores de maior porte estas condições nem sempre são atendidas. Neste contexto, objetivando avaliar a estimativa da conversão nos casos em que as temperaturas não seguem um comportamento dinâmico específico, optou-se por iniciar as reações em modo isotérmico e posteriormente de forma abrupta mudar para o modo isoperibólico.

As reações foram monitoradas em tempo real através do aplicativo AquiDtool CaloriMetry. As Figuras 33 - 35 mostram as telas do supervisor obtidas como resultado do monitoramento das reações R10 - R12, respectivamente. Embora não seja mostrado nestas telas, o procedimento de calibração utilizando a sonda de calor para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$ também foi realizado em linha. A única diferença entre as homopolimerizações em emulsão de acetato de vinila foi a vazão de fluido refrigerante, que na reação R11 foi de 3,8 L/min (baixa vazão) e nas reações R10 e R12 foi de 22 L/min (alta vazão). Valores tão diferentes para a vazão foram conseguidos manipulando-se a válvula instalada na entrada da camisa.

A estimativa da conversão mostrada nas Figuras 33 - 35 foi efetuada seguindo os mesmos princípios da técnica Bu-cal, com exceção de que neste caso o $U_r A_r$ é mantido constante ao longo da reação, ou seja, $U_{rf} A_{rf} = U_{ri} A_{ri}$ na Equação 45. Os valores instantâneos do $U_r A_r$, de Q_r e da X_{calor} são mostrados nos indicadores localizados ao lado do gráfico da conversão. O indicador do $U_r A_r$ localizado ao lado do gráfico de Q_r é habilitado somente durante a realização do procedimento de calibração com a sonda de calor.

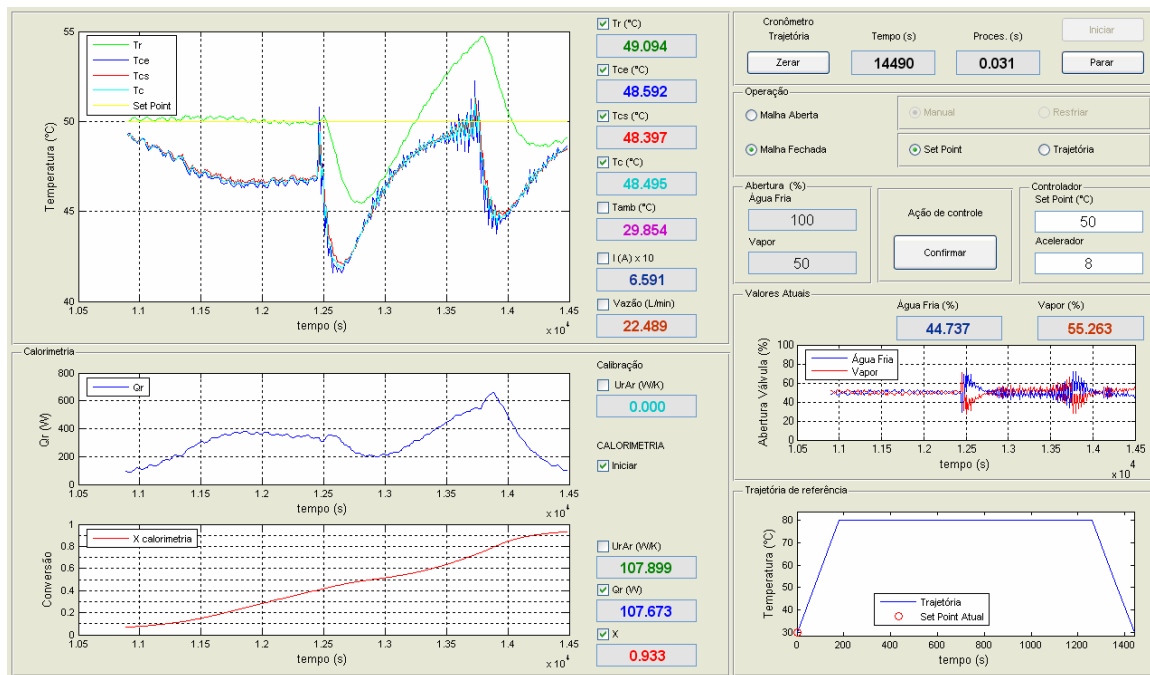


Figura 33 - Monitoramento da reação R10 via AquiDtool CaloriMetry.

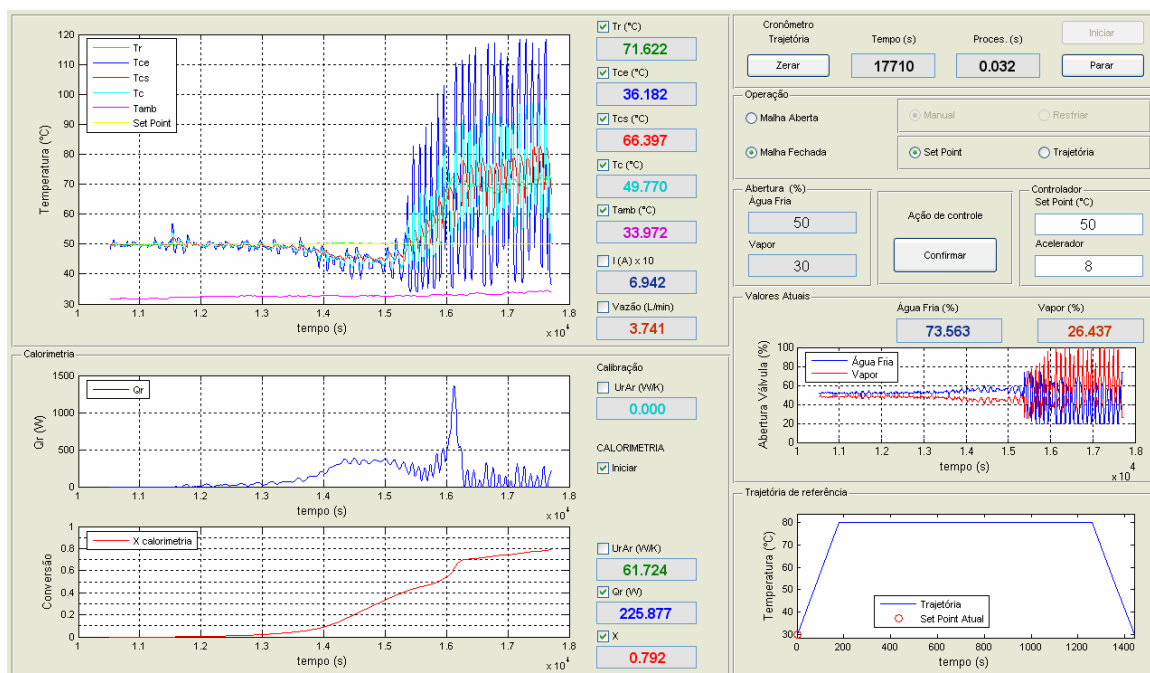


Figura 34 - Monitoramento da reação R11 via AquiDtool CaloriMetry.

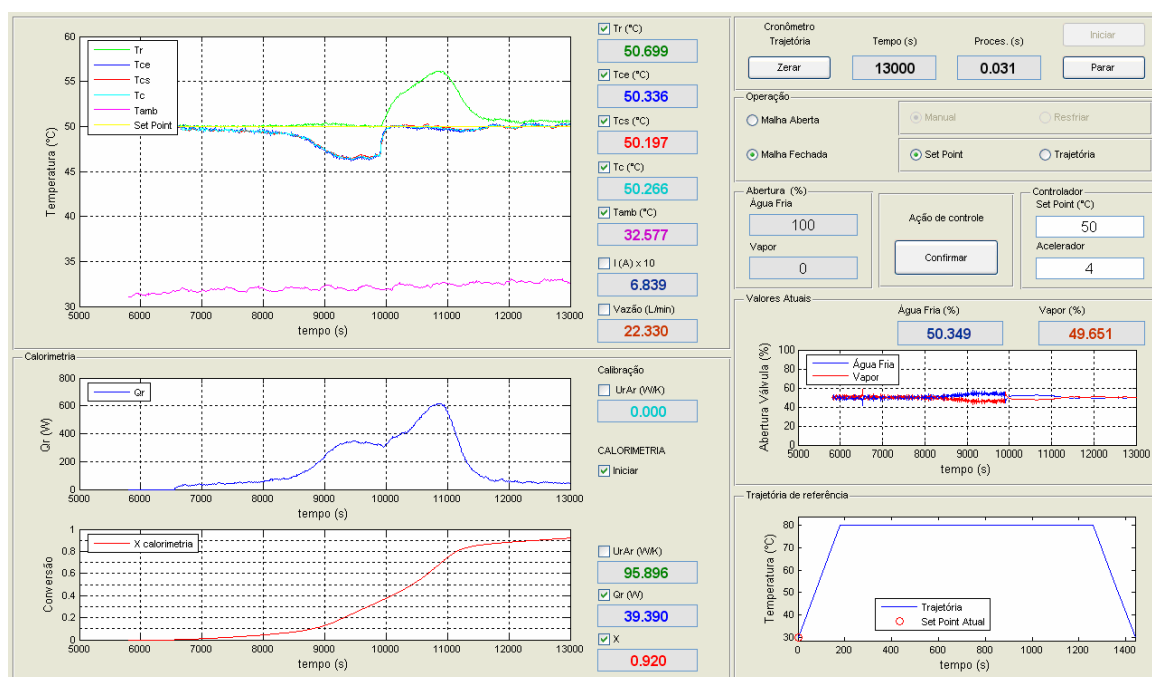


Figura 35 - Monitoramento da reação R12 via Aquidtool CaloriMetry.

A reação R10 foi realizada em modo isotérmico até os 71 *min* de reação, quando então um modelo errado do processo foi propositalmente fornecido ao controlador IMC, com o objetivo de simular uma condição de instabilidade ou perda de controle. Observando-se a Figura 36(R10) nota-se que o *set point* foi atingido novamente após o final da reação. Este teste evidencia a importância da atuação efetiva do controlador com relação ao que está acontecendo dentro do reator.

A variação da vazão de fluido refrigerante interfere na dinâmica do processo, ou seja, quanto mais baixa for a vazão, mais lenta será a resposta do processo a uma alteração nas condições de operação. Na Figura 36(R11), que mostra a evolução das temperaturas na reação R11, nota-se que a mudança para o modo isoperibólico ocorreu aos 64 *min*, quando as ações do controlador tornaram o sistema instável. As ações tomadas pelo controlador são mostradas na Figura 37, através da evolução da abertura das válvulas. A causa desta instabilidade é a baixa vazão de fluido refrigerante, sendo que neste caso, o calor retirado através da camisa é inferior ao gerado pela reação. Em baixas vazões a variação do acelerador entre 2 e 8 pode não ser percebida na variável de saída (temperatura), entretanto, o valor 8 significa resposta rápida o que está em contradição com a vazão usada nesta reação. Identificou-se previamente que com este valor é possível obter bons resultados na etapa de aquecimento do reator e durante reações em batelada, como pode ser visto no início da reação na Figura 36(R11). No entanto, além

da transição de um modo para outro há também o calor gerado pela reação, que no modo isoperibólico devido à elevação da temperatura de reação atinge o seu valor máximo em um curto intervalo de tempo.

Observando a Figura 36(R12) pode-se comprovar o excelente desempenho obtido no controle das temperaturas na reação R12, já que a variação foi de apenas $\pm 0,5$ °C, tanto em T_r quanto em T_c depois da transição, que ocorreu aos 56 *min* de reação. Na reação R12 a alta vazão de fluido refrigerante e a redução no valor do acelerador de 8 para 4 no momento da transição favoreceram o controle de temperatura. No gráfico referente à abertura das válvulas (Figura 37(R12)), nota-se que a ação de controle no modo isoperibólico foi mais suave em relação a que era praticada no modo isotérmico. Isto ocorreu devido à redução no valor do acelerador e porque em condições isoperibólicas é necessário manter apenas a temperatura da saída da camisa constante. O que reduz a ordem do modelo do processo utilizado pelo controlador, de segunda para primeira ordem, tanto em alta como em baixa vazão.

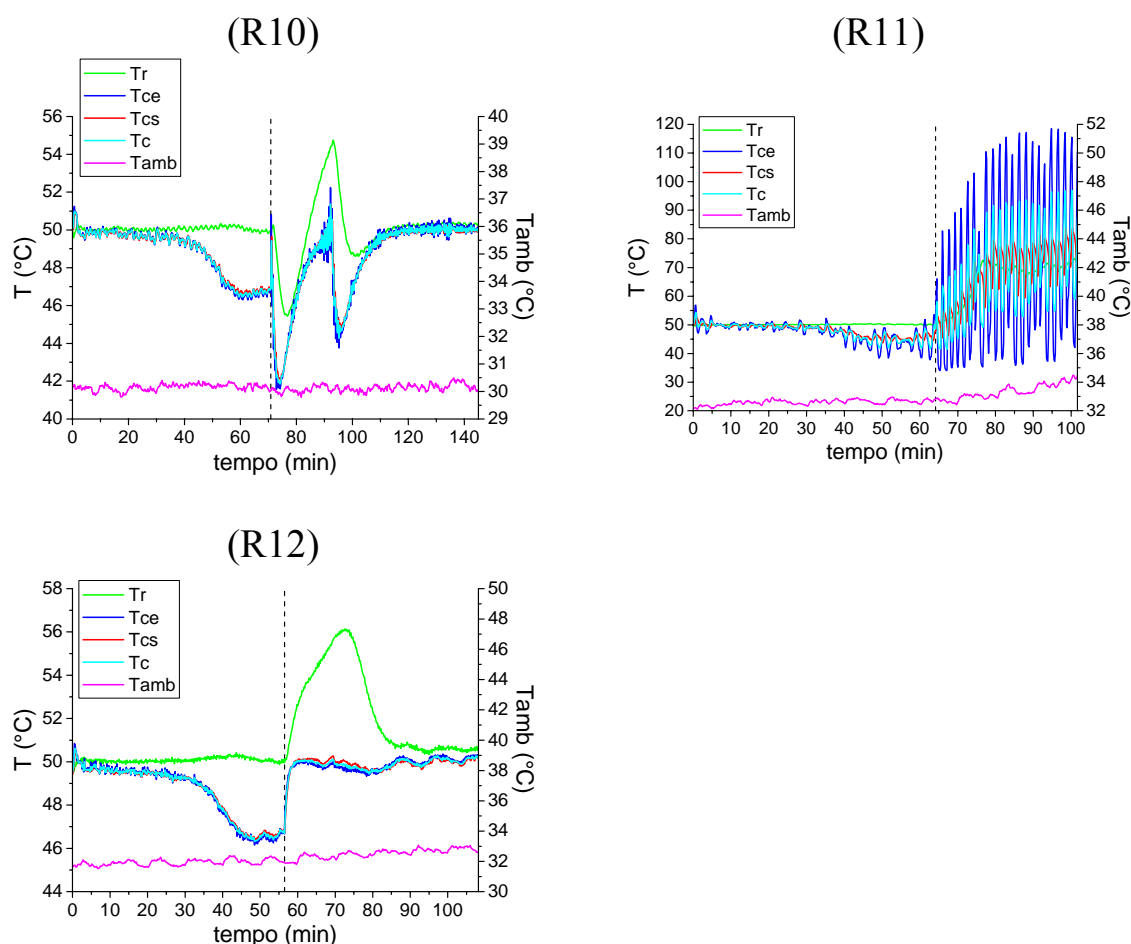


Figura 36 - Evolução das temperaturas nas reações R10 - R12.

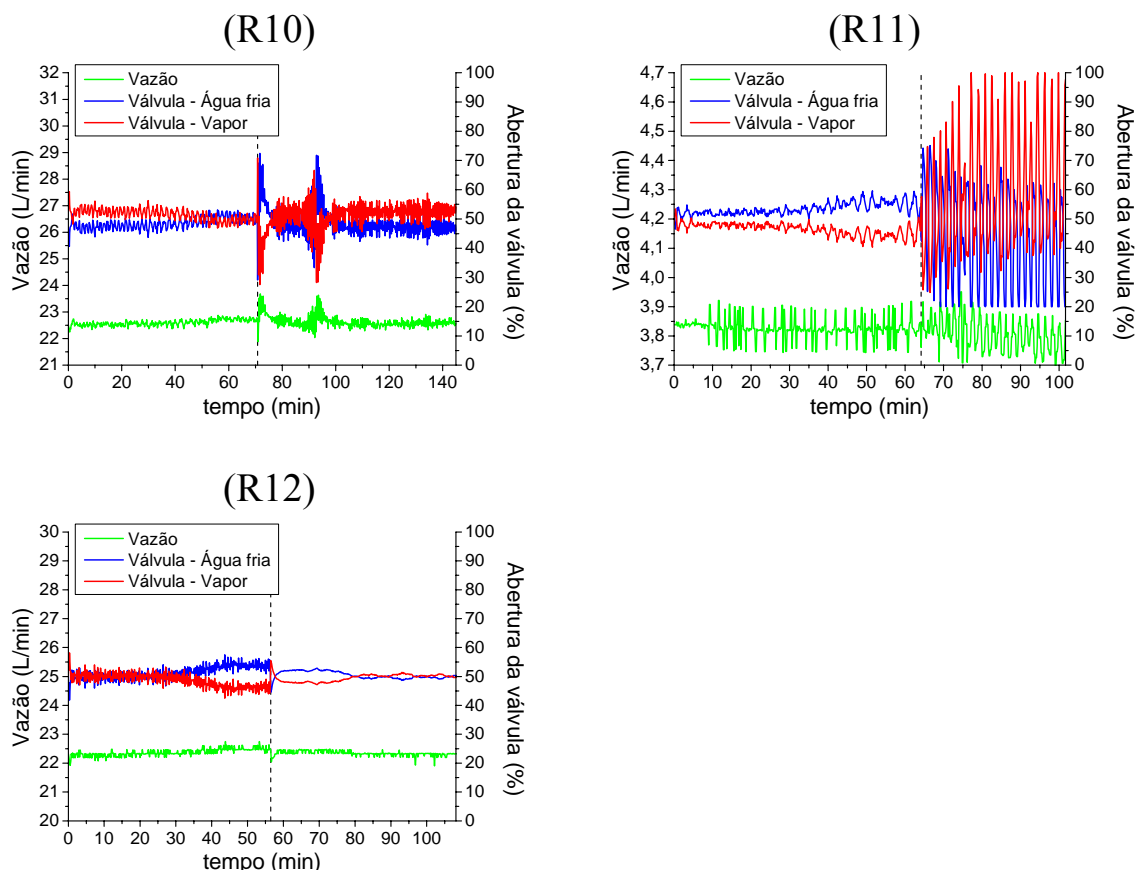


Figura 37 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R10 - R12.

Na Figura 38 nota-se uma boa concordância entre os valores medidos e estimados da T_{cs} durante as reações R10 e R12. A T_{cs} estimada provém da técnica Es-Tcs e é calculada a partir do balanço de energia da camisa. Nos casos onde não se observou uma boa correlação entre os valores medidos e estimados da T_{cs} , também não se obteve estimativas confiáveis das demais variáveis envolvidas. Como pode ser visto na Figura 39(R11), em que o Q_{pc} calculado por Es-grav é igual a zero, enquanto que a mesma variável dada por Es-Tcs varia entre 0 e 1000 W. Nas reações R10 e R12 a diferença entre os valores estimados por estas mesmas técnicas não é tão acentuada. Como em Es-grav há somente um parâmetro de correção (b_1), deve-se considerar a possibilidade de outras variações serem englobadas por b_1 para que o critério de minimização da função objetivo seja satisfeito, o que justificaria o fato de Q_{pc} possuir neste caso, um valor maior que o estimado por Es-Tcs. Além disso, cabe ressaltar que não necessariamente Q_{pc} deve ser maior que Q_{pr} , uma vez que a camisa possui isolamento térmico. Análise semelhante poderia ser estendida a Figura 40, porém o que chama a atenção nesta figura é o comportamento

dinâmico dos coeficientes nas reações R10 e R12, que além de demonstrarem significado físico, tiveram comportamentos semelhantes ao longo das reações.

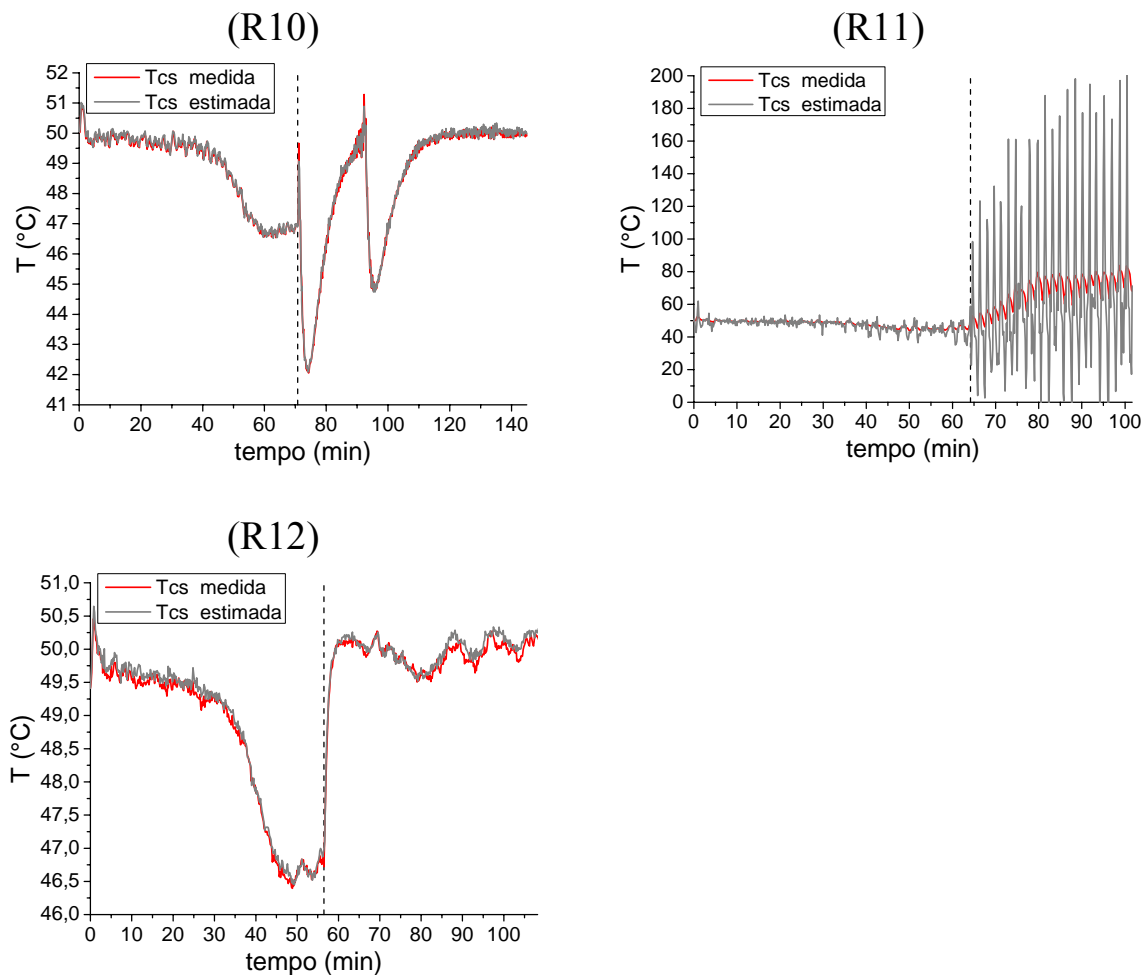


Figura 38 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R10 - R12.

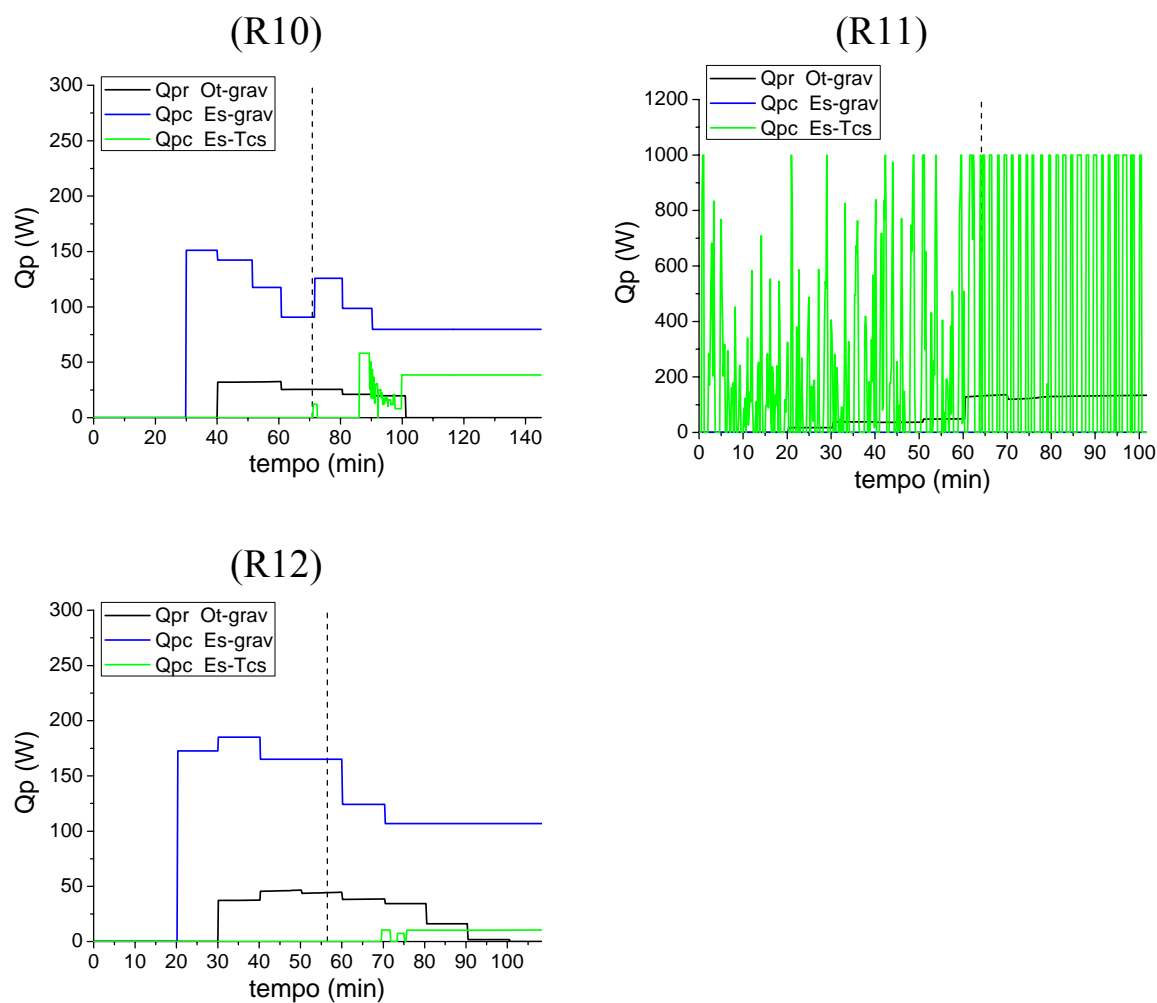


Figura 39 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R10 - R12.

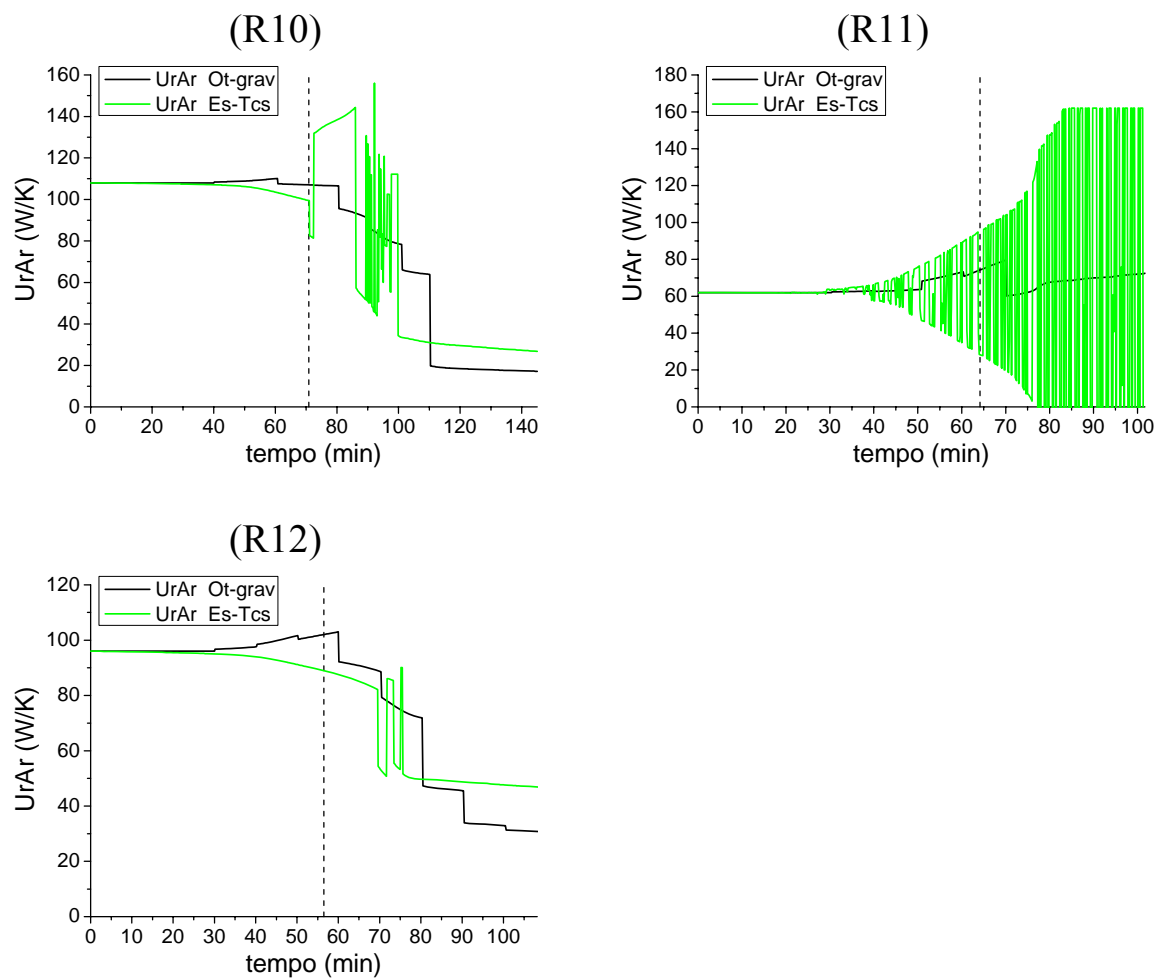


Figura 40 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R10 - R12.

Observando a evolução do calor gerado em cada uma das reações (Figura 41), nota-se que o valor de Q_r máximo em condições isoperibólicas é superior ao obtido em condições isotérmicas, evidenciando ainda mais que ao se utilizar este modo de operação questões de segurança devem ser observadas.

Na Figura 42 verifica-se uma boa concordância entre os valores experimentais e estimados da conversão em todas as polimerizações até o momento da transição. Considerando apenas as técnicas que não dependem da coleta de amostras do meio reacional percebe-se que os melhores resultados, para este conjunto de reações, foram alcançados pela mesma metodologia que foi utilizada para a estimativa da conversão em tempo real, UA-cst.

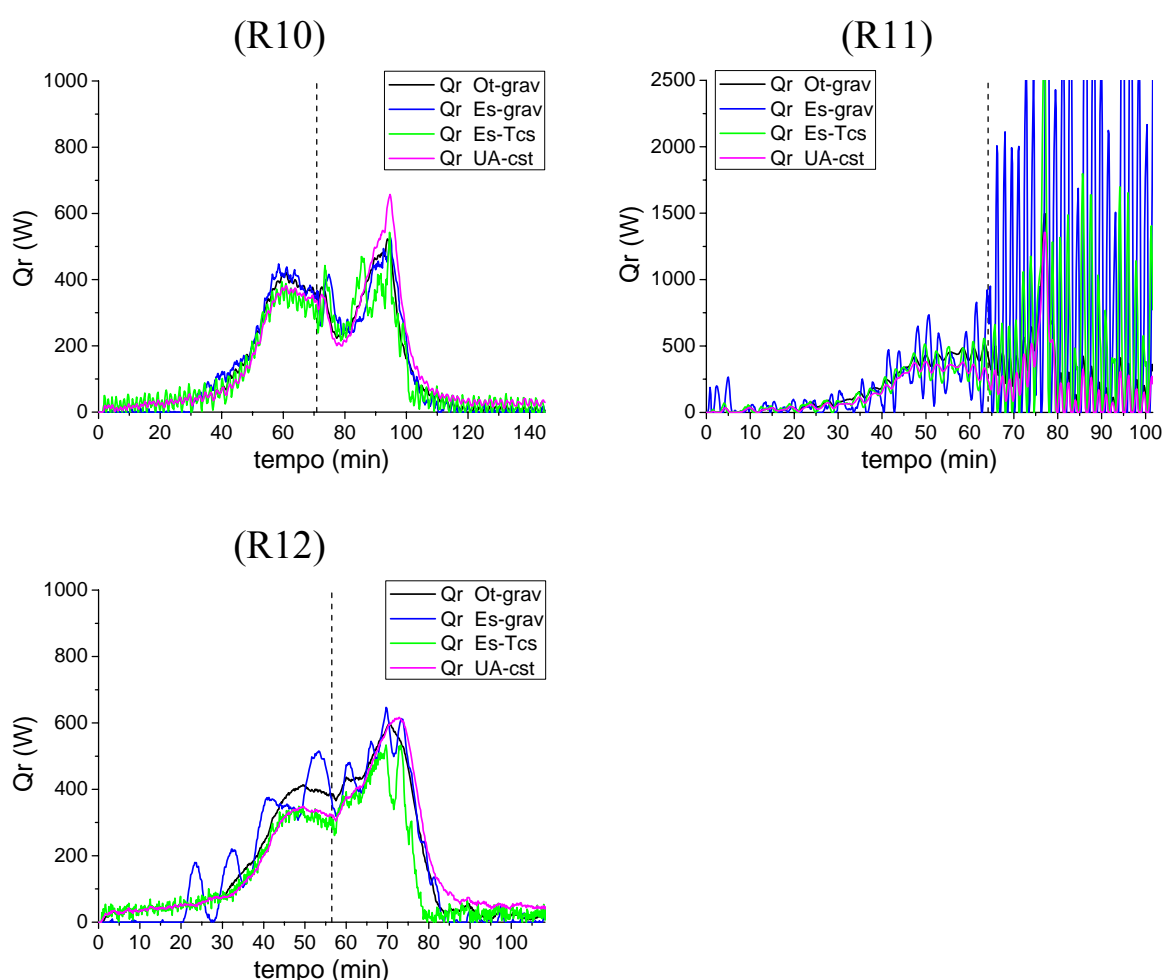


Figura 41 - Calor gerado (Q_r) nas reações R10 - R12.

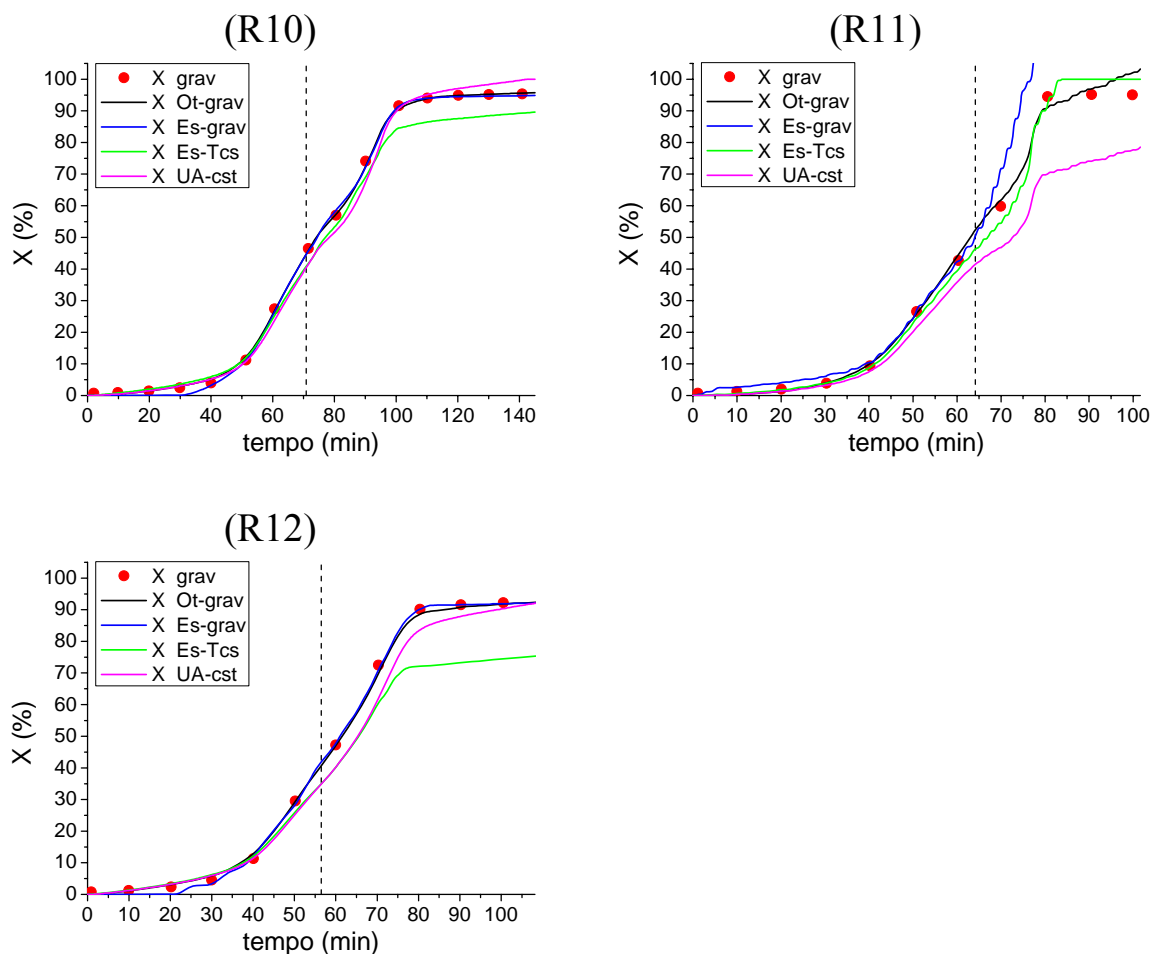


Figura 42 - Conversão (X) nas reações R10 - R12.

4.5.2. Identificação da coalescência do meio reacional

No caso das reações de polimerização a falta de estabilidade do látex pode levar a coalescência total ou parcial do meio reacional. Dependendo da forma, do tamanho e da quantidade de coágulos e/ou camadas de polímero que vierem a se formar dentro do reator, o prejuízo pode ser muito superior a produção de um produto de baixa qualidade. Um bom exemplo é o coágulo obtido como resultado da reação R13, mostrado na Figura 43. A forte coalescência fez com que o PT100 utilizado para a medição da T_r fosse danificado e sua haste carregada pelo sistema de agitação. Não é possível visualizar as pás do impelidor, no entanto, elas não foram danificadas. Nesta reação em batelada, a causa mais provável da desestabilização do látex foi o elevado teor de sólidos (0,42), o que pode ter ocasionado uma forte nucleação e posteriormente um vigoroso aumento da viscosidade, com partículas com deficiência de emulsificante em sua superfície e alta frequência de colisão entre elas.

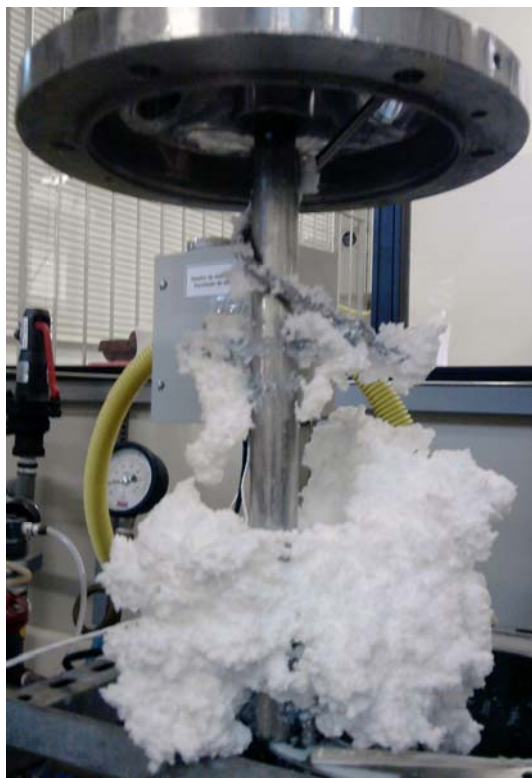


Figura 43 - Sistema de agitação e coágulo obtido como resultado da reação R13.

A corrente elétrica que percorre o circuito do sistema de agitação é comumente utilizada para inferir a viscosidade de um meio. Bhat et al. (2006a, b, c) utilizaram dados de temperatura de uma polimerização em massa via radicais livres de MMA em batelada e a medição da corrente elétrica, para desenvolver um *soft sensor* capaz de efetuar a estimativa em linha da conversão e do peso molecular médio em condições isotérmicas e não-isotérmicas. Os efeitos gel e vítreo foram considerados no modelo cinético utilizado. Normalmente há um aumento gradual da corrente no início da reação, porém com a evolução da mesma observou-se uma forte elevação desta variável devido ao aumento da viscosidade, o que acabou por ocasionar o travamento do eixo do agitador. Tal situação foi observada logo após o início do efeito gel ou um pouco antes dele, dependendo das condições de temperatura e da carga de iniciador utilizada.

Os autores projetaram um reator com capacidade de 1 L em aço inoxidável, com o objetivo de evitar variações aleatórias na superfície do meio reacional, o que poderia causar o aprisionamento de argônio (utilizado para manter uma atmosfera inerte acima do líquido), já que com a evolução deste tipo de reação o meio reacional torna-se altamente viscoso e viscoelástico. Uma placa de vidro facilitou o controle visual do meio reacional com relação à ausência de bolhas de gás e para evitar

que a rotação do agitador fosse assimétrica, foi usado um suporte na base do reator. Nestes processos a alta viscosidade dificulta a remoção do calor gerado pela reação, levando a vaporização do monômero devido a um superaquecimento local e conseqüentemente ao aprisionamento de vapor. Este efeito foi evitado ao se realizar as polimerizações em alta pressão, o que facilitou a agitação e contribuiu também para a obtenção de uma distribuição homogênea de temperatura. Todas estas precauções foram tomadas com o intuito de que apenas uma única fase líquida estivesse presente durante todo o curso da reação, pois somente assim é possível correlacionar à potência consumida pelo sistema de agitação com a viscosidade. Segundo os autores, ao se operar o reator com velocidade de agitação constante a potência elétrica é proporcional à corrente, isso porque a tensão é mantida constante pelo controlador de velocidade. Também é possível assumir uma relação linear entre a corrente e a viscosidade, isto se justifica porque para fluidos newtonianos ($Re < 100$) o número de potência tem uma relação linear com o número de Reynolds. Cabe ressaltar que nos trabalhos citados a técnica de medição da corrente elétrica não foi descrita em detalhe, mas pela forma como a potência foi calculada, subentende-se que a agitação foi efetuada utilizando-se um motor de corrente contínua.

A maioria dos reatores de grande porte, senão todos são equipados com motores de corrente alternada e neste caso a medição da potência não é tão trivial. Isso porque nos cálculos deve constar um termo adicional chamado de fator de potência, que é definido como a razão entre a potência ativa e a potência aparente. Geralmente, o valor do fator de potência a plena carga (100 %) é mostrado na placa de identificação do motor, entretanto, a principal dificuldade é a atualização deste fator de acordo com a variação da carga aplicada ao eixo do motor (Ascanio et al., 2004, Kowalski, 2009).

Inicialmente, neste trabalho, os equipamentos elétricos que fazem parte do sistema de agitação são: um inversor de frequência e um motor de indução trifásico de corrente alternada. Observando a curva de desempenho do motor, fornecida pelo fabricante, nota-se que há um aumento expressivo da corrente elétrica em função do aumento da carga aplicada ao eixo do motor. No entanto, esta relação depende do tipo de carga e se o acoplamento é direto ou com redutor.

Aplicações onde motores autoventilados devem desenvolver pleno torque com rotação abaixo da nominal, podem causar sobreaquecimento, já que o fluxo de ar disponível para refrigeração também fica reduzido. No presente trabalho a velocidade de agitação foi

mantida constante durante as reações, porém para que esta fosse atingida utilizando-se um motor elétrico comumente encontrado no mercado, foi necessário utilizar um redutor mecânico de velocidade e um inversor de frequência. Este conjunto permitiu que o motor mantivesse sua rotação próxima a nominal, sendo que o inversor foi utilizado para dar maior versatilidade com relação à possibilidade de variação da velocidade e também como proteção contra sobrecarga do motor.

Devido às características do circuito de entrada da maioria dos inversores, que é constituída por um retificador a diodos e um banco de capacitores, a sua corrente de entrada possui uma forma de onda não-senoidal. O conjunto motor mais inversor de frequência é visto pela fonte de alimentação como uma carga não-linear, cuja corrente possui harmônicas (componentes de frequências múltiplas da frequência da rede). Do ponto de vista do motor tem-se uma tensão pulsada e uma corrente praticamente senoidal, portanto as harmônicas de maior amplitude no motor são de tensão. Neste contexto, a instalação e utilização de inversores de frequência exigem certos cuidados de forma a se evitar a ocorrência de interferência eletromagnética (devido ao conteúdo harmônico), que é caracterizada pelo distúrbio no funcionamento normal dos inversores ou de outros consumidores (WEG, 2006 e 2009).

A maioria dos inversores de frequência possui como acessório ou como padrão de fábrica, saídas analógicas que podem ser configuradas para inferir variáveis como a corrente elétrica de saída do inversor e o torque mecânico do motor. Em alguns testes preliminares, utilizando a saída analógica do inversor para a medição da corrente, identificou-se a sensibilidade desta medida ao se variar a carga aplicada sobre o agitador. Pela dificuldade encontrada a fim de medir experimentalmente o torque, os valores encontrados para esta variável ao se variar a carga, foram lidos no *display* do inversor. Ao final do teste não se obteve uma relação confiável entre o torque e o aumento ou diminuição da carga.

A medição da corrente elétrica alternada em circuitos que possuem cargas não-lineares deve ser vista com atenção, uma vez que os transdutores convencionais utilizam o valor *rms*, isto é, com o valor de pico da forma de onda multiplicado por 0,707, reproduz-se na saída o valor eficaz. Este método é eficiente exclusivamente para forma de onda senoidal. Em situações com formas de ondas distorcidas, os transdutores com medição *rms* podem apresentar erros de medição de mais de 50 %. Para estas situações, é recomendado o uso de transdutores com medição *true rms* (KRON, 2007). Diante do exposto, com objetivo de aumentar a precisão das medidas de corrente optou-se por instalar um transdutor

true rms em série com o inversor. A corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) é, portanto a corrente de entrada do inversor que está ligado a uma rede monofásica, enquanto que a lida através da saída analógica do inversor corresponde ao valor eficaz da corrente de saída do inversor (motor).

As Figuras 44(R13) e 45(R13) mostram a evolução das principais variáveis que foram medidas na reação R13. A linha tracejada indica o exato momento em que a agitação foi cessada pela presença da haste do sensor de temperatura por entre as pás do impelidor. Percebe-se que nenhuma das variáveis mostradas, fornece informações suficientes e em tempo hábil para se identificar a formação do coágulo e evitar o dano ao reator.

Somente com a medição da I_{ag} foi possível notar que alguma anomalia estava ocorrendo dentro do reator durante a reação R13. Na Figura 46(R13) verifica-se um pico de corrente 10 *min* antes do travamento do agitador, que ocorreu aos 164 *min* de reação. O travamento fica evidente pela queda abrupta da I_{ag} para um valor próximo de zero, pois nesta situação apenas o inversor permanece energizado. Por uma questão de projeto o intervalo de variação desta variável foi de 0 a 1 *A*, optou-se a partir de então por parar a agitação toda vez que o valor da I_{ag} estivesse próximo de 0,9 *A*. Define-se neste momento, uma aplicação para a medição da corrente elétrica alternada no monitoramento de reações de polimerização. Não se está aqui correlacionando a I_{ag} com nenhuma grandeza física, pois a viscosidade de uma emulsão é função da concentração de partículas e da distribuição de tamanho de partículas e não da massa molar e da conversão. Além disso, análises de viscosidade (viscosímetro rotacional marca ThermoHaake, modelo ViscoTester 6L) realizadas com o produto final de algumas reações indicaram que estes podem ser classificados como não-newtonianos. Para fluidos newtonianos, o conhecimento da viscosidade como função da temperatura e concentração é suficiente para o dimensionamento de equipamentos. Para os fluidos não-newtonianos, como a viscosidade aparente varia também com a taxa de deformação, é necessário conhecer a variação das características reológicas dos produtos com a taxa de deformação, temperatura e concentração (Vasques, 2003).

A medição da corrente elétrica para inferir mudanças no meio reacional, como a presença de coágulos é especialmente interessante porque as medidas não afetam a reação, apresentam um baixo custo para sua implementação, são rápidas e contínuas e podem ser facilmente interpretadas.

A Figura 46(R14) mostra a evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação I_{ag} , na reação R14. Nesta reação não houve uma elevação acentuada da I_{ag} devido ao teor de sólidos ser apenas moderado. As suaves variações da I_{ag} entre o início e o final da reação, fora o ruído, ocorrem provavelmente devido à alimentação da solução contendo o iniciador e a mudanças no meio reacional. Além disso, não é possível desacoplar desta questão, a relação existente entre o modo de controle do inversor para manter a velocidade de agitação constante, ainda que na presença de perturbações em sua malha de controle, do comportamento dinâmico da I_{ag} .

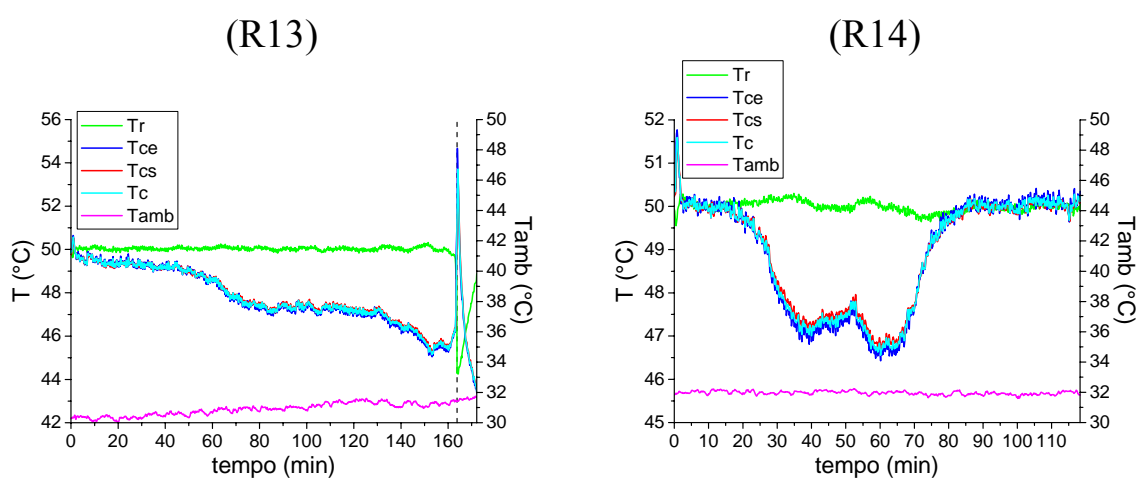


Figura 44 - Evolução das temperaturas nas reações R13 e R14.

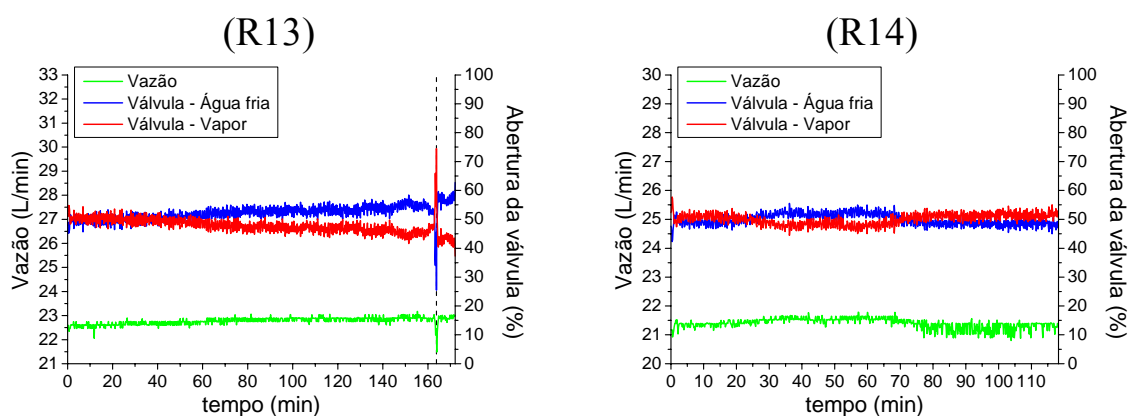


Figura 45 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R13 e R14.

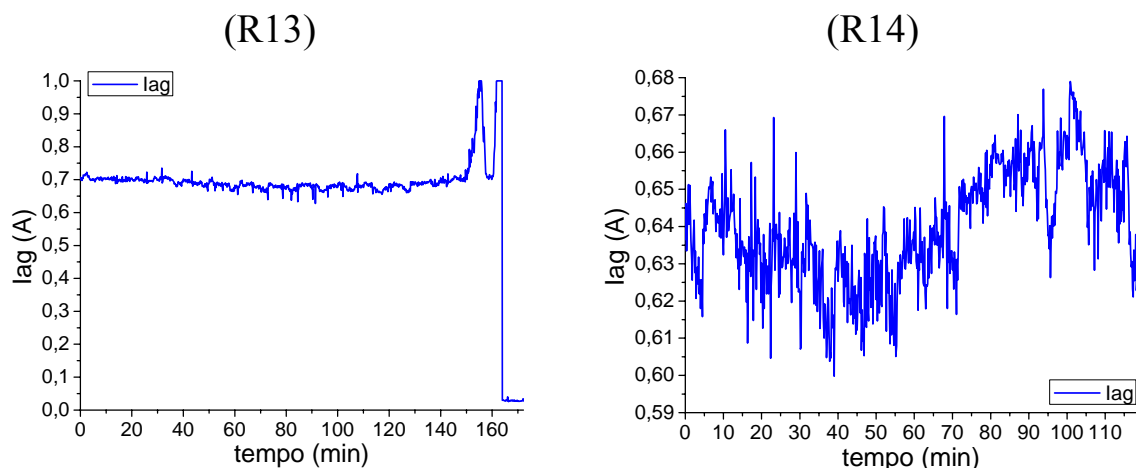


Figura 46 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R13 e R14.

Estimar a conversão das reações R13 e R14 é um exercício bastante interessante por causa da grande diferença entre os teores de sólidos destas reações, realizadas com 0,42 e 0,26, respectivamente. Conforme a Figura 47 a predição da T_{cs} pode ser considerada satisfatória em ambas as reações. No entanto, nota-se pelas Figuras 48 e 49 que ao se comparar os valores de Q_{pc} , estimados por Es-grav com os de Es-Tcs e os de $U_r A_r$, estimados por Ot-grav com os de Es-Tcs, tem-se uma discrepância na maior parte do tempo entre os valores estimados utilizando estas diferentes metodologias. Tomando como referência, as técnicas Es-grav e Ot-grav, já que estas fazem uso de dados experimentais da conversão para a estimativa de Q_{pc} e $U_r A_r$, percebe-se que a técnica Es-Tcs não foi capaz de identificar corretamente as perdas de calor da camisa para o ambiente, apresentando uma baixa sensibilidade com relação a esta variável. Ainda assim, as curvas que representam o comportamento dinâmico de Q_r , mostradas na Figura 50, são muito parecidas, especialmente na primeira metade das reações.

Por causa do elevado teor de sólidos da R13 a diferença entre o $U_{ri} A_{ri}$ e o $U_{rf} A_{rf}$ nesta reação, deveria ser muito maior que a obtida na R14, porém baseando-se na técnica Ot-grav o $U_r A_r$ pode ser considerado constante e igual a $U_{ri} A_{ri}$. Segundo algumas simulações esta consideração não traria grandes prejuízos para a estimativa da X_{calor} , no entanto, é preciso lembrar que a reação R13 não transcorreu normalmente e que a formação do coágulo pode ter sido gradual o que prejudica o cálculo do valor experimental da conversão e modifica a interpretação dos resultados.

A obtenção de estimativas confiáveis com $U_r A_r$ constante está condicionada a determinação do valor correto do $U_{ri} A_{ri}$, por este motivo o uso desta consideração pode ser útil tanto para a verificação do $U_{ri} A_{ri}$ como do comportamento dinâmico do $U_r A_r$ apresentado por outras técnicas. Na Figura 51(R14) percebe-se uma boa concordância entre os dados gravimétricos e os estimados para a conversão na R14, através da manutenção do $U_r A_r$ constante e igual a $U_{ri} A_{ri}$ (UA-cst). Este comportamento é usual para teores de sólidos abaixo de 30 %, pois nestes casos não se observou uma grande alteração na viscosidade ao longo da reação e nem uma deposição acentuada de polímero nas paredes do reator. No entanto, os melhores resultados foram obtidos ao se considerar a redução no valor de $U_r A_r$ durante a reação.

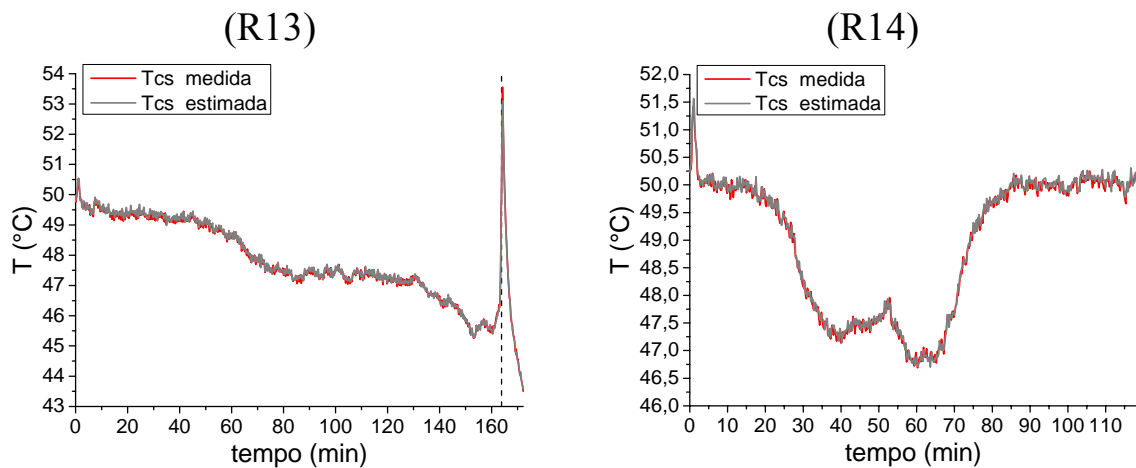


Figura 47 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R13 e R14.

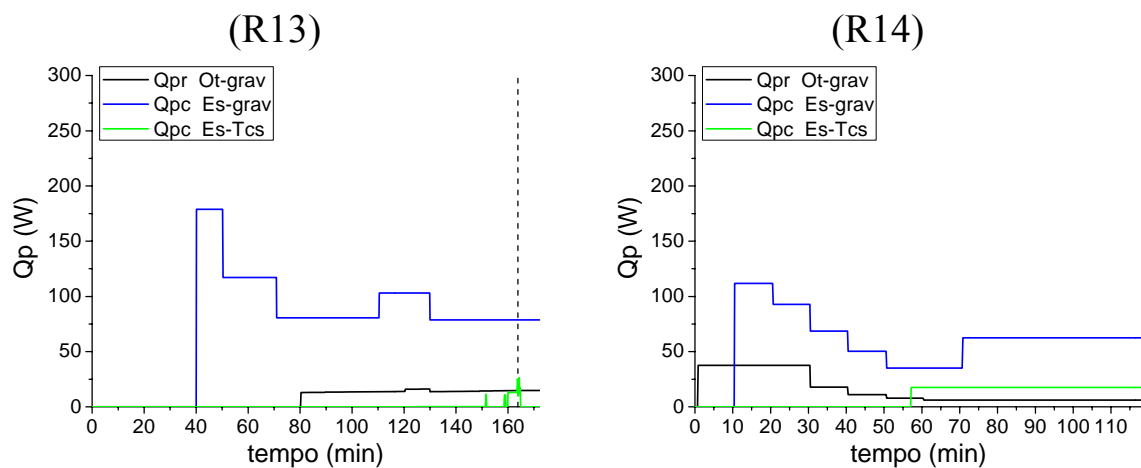


Figura 48 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R13 e R14.

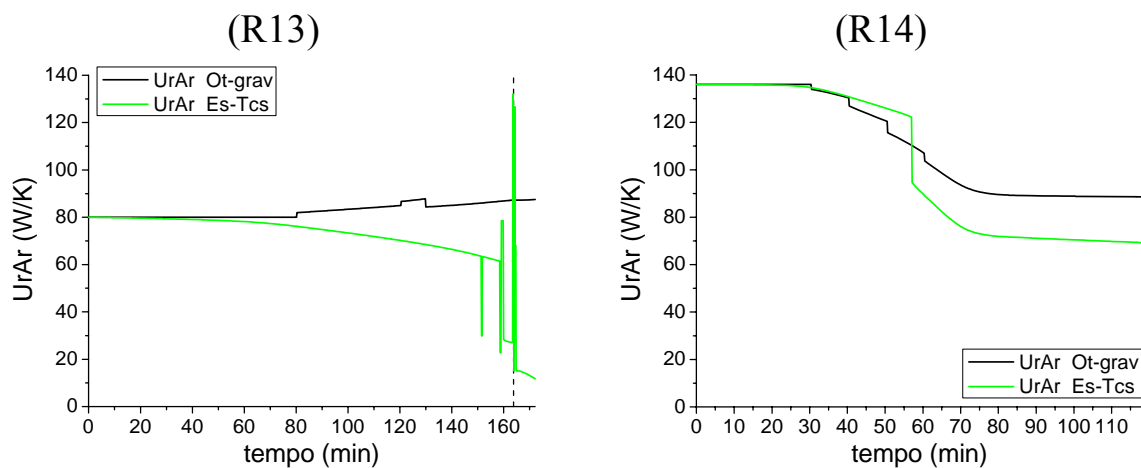


Figura 49 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R13 e R14.

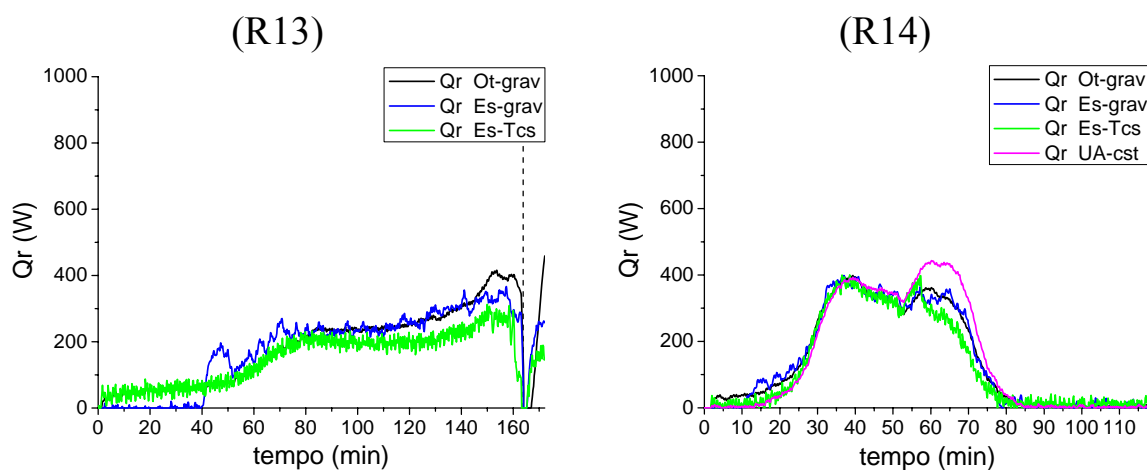


Figura 50 - Calor gerado (Q_r) nas reações R13 e R14.

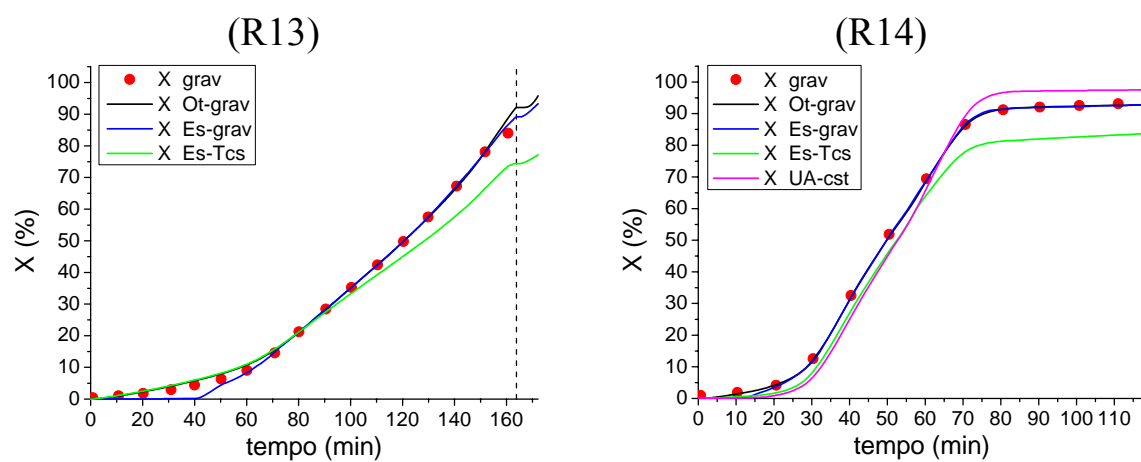


Figura 51 - Conversão (X) nas reações R13 e R14.

A Figura 52 mostra a tela obtida como resultado do monitoramento em tempo real da reação R14. A conversão foi estimada utilizando UA-cst. Nesta figura é possível visualizar com clareza a interferência causada na temperatura da camisa, pelo procedimento de calibração utilizando a sonda de calor. A diferença de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre T_r e T_c se mantém constante durante todo o tempo de realização do procedimento, sendo que os cálculos foram realizados somente entre 10800 e 11800 s. No momento posterior a calibração pode-se identificar a perturbação originada pela alimentação da solução contendo o iniciador e o início da reação. A solução foi alimentada com temperatura de $40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua massa foi 18 vezes menor que a massa total do meio reacional presente no reator, ainda assim a temperatura da camisa sofreu uma elevação de quase $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que o *set point* (T_r) fosse mantido.

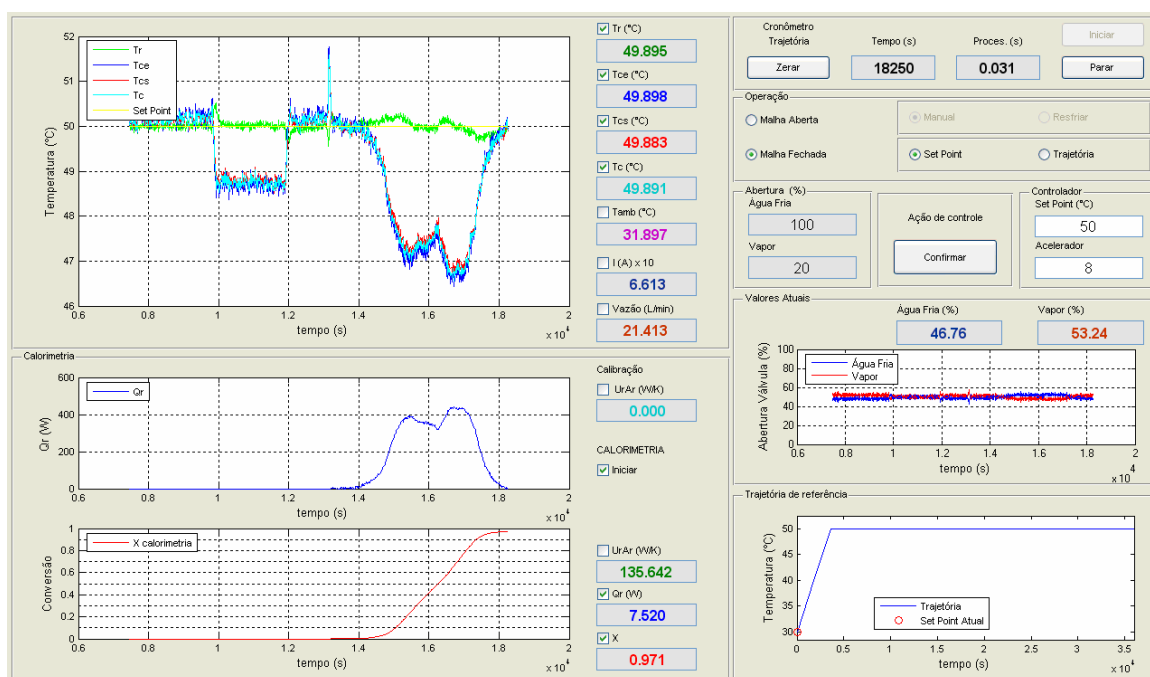


Figura 52 - Monitoramento da reação R14 via AquIDtool CaloriMetry.

4.5.3. Efeito da alimentação intermitente do reator na estimativa da conversão

Dependendo das características do reator e da técnica calorimétrica empregada na realização de polimerizações altamente exotérmicas, a operação em batelada pode fazer com que a temperatura do reator apresente grandes variações, podendo causar inclusive a saturação do sistema de refrigeração. Nestes casos, a operação semicontínua pode ser uma forma de minimizar este efeito e de garantir condições seguras de operação do reator, além disso, este modo de

operação pode facilitar a obtenção de látices com teores de sólidos mais elevados.

A alimentação de reagentes com temperatura inferior ou até mesmo igual a do reator pode ser considerada uma perturbação tanto para o controle de temperatura quanto para as medidas calorimétricas, isso porque a alteração no volume reacional interfere na área disponível para troca térmica e principalmente na cinética da reação. Neste trabalho, o volume da batelada inicial foi definido em função do comprimento da zona quente da sonda de calor, utilizada para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$ e o volume final em função do vórtice e das dimensões do reator.

A Figura 53 mostra a evolução da massa dos reagentes nas reações R15 - R19. O objetivo era iniciar a alimentação quando a batelada inicial estivesse com a conversão entre 30 e 50 %, momento este indicado pela primeira linha tracejada. Os reagentes alimentados foram aquecidos antes da alimentação a uma temperatura próxima a da reação e o intervalo de tempo entre uma carga e outra foi de 10 *min*, com exceção da R18 em que este foi de 20 *min*. Para a alimentação do monômero utilizou-se um erlenmeyer, enquanto que para os outros reagentes foram utilizados um bquer nas reações R15 e R16 e uma pipeta nas demais, com o intuito de facilitar a dispersão da solução contendo o iniciador, alimentando-se esta abaixo da superfície do meio reacional.

A segunda linha tracejada indica quando o sistema de agitação foi desligado devido à elevação da I_{ag} . Embora várias tentativas tenham sido realizadas para tornar mais estável a formulação utilizada para este conjunto de reações, ainda assim não foi possível evitar a formação de pequenos coágulos. Por outro lado, a situação em questão contribuiu fortemente para a validação da I_{ag} como ferramenta no desenvolvimento de novos produtos, pois foi a medição desta variável quem permitiu o término das reações em segurança.

A reação R15 foi realizada com uma alta vazão de fluido refrigerante na camisa e a massa correspondente a cada degrau mostrado na Figura 53(R15) foi de 65 g de monômero e 20,3 g de água mais sólidos não poliméricos. A mesma formulação foi usada na reação R16, porém o desligamento do sistema de agitação nesta reação ocorreu antes da décima e última alimentação. A principal diferença entre as reações R15 e R16 é a vazão na camisa, já que a R16 foi realizada em baixa vazão. Na reação R17 repetiram-se as condições da R15, no entanto, utilizou-se a função “trajetória de referência” do aplicativo AquiDtool CaloriMetry para o controle da temperatura em modo isotérmico. A

massa total alimentada em cada uma das reações R18 e R19 corresponde à metade da que foi alimentada na R15. Na reação R18 foram apenas cinco alimentações, mas com o dobro do intervalo de tempo entre uma carga e outra e na R19 a massa em cada alimentação foi reduzida pela metade.

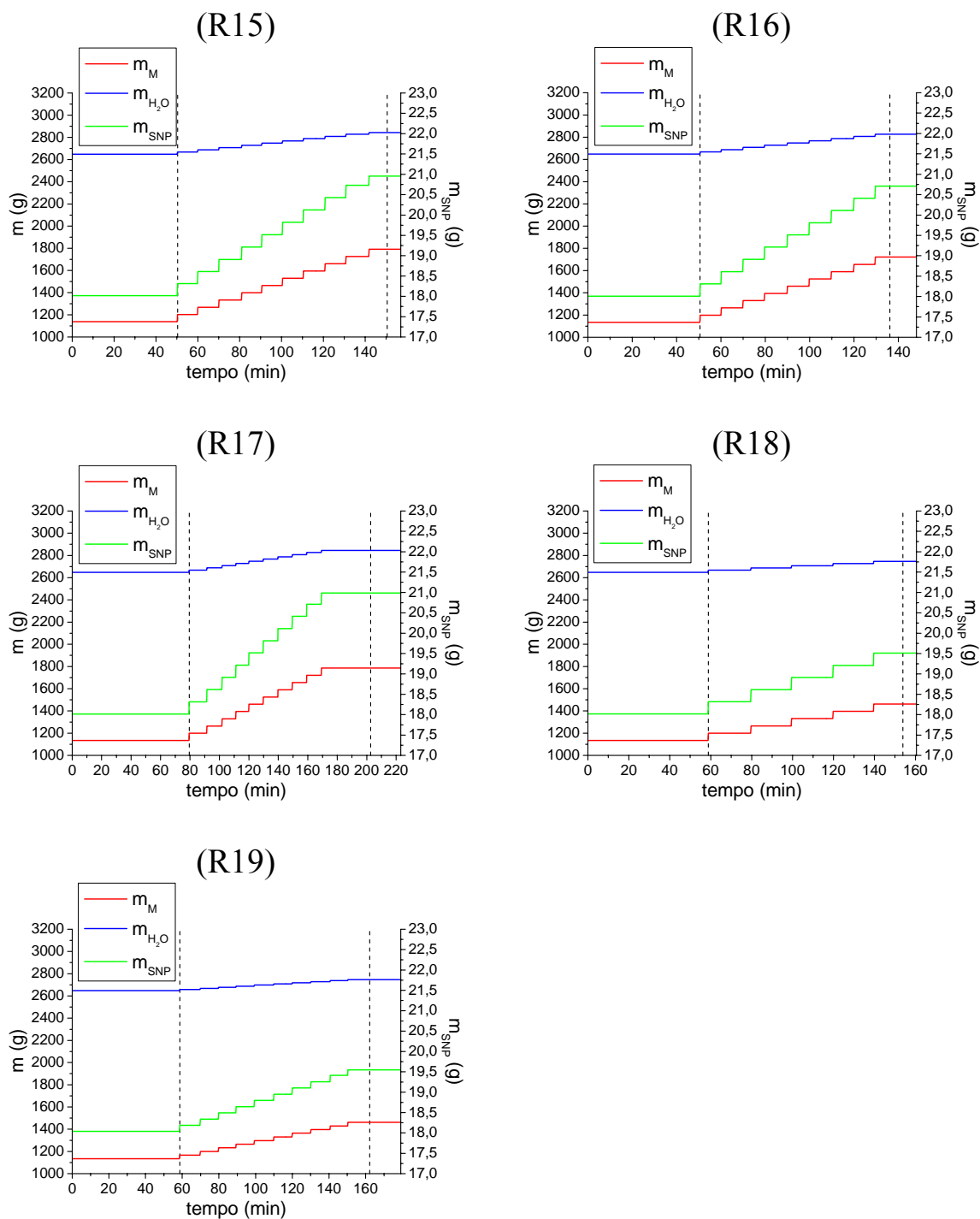


Figura 53 - Massa dos reagentes nas reações R15 - R19.

Na Figura 54 percebe-se que a alimentação intermitente se refletiu no comportamento dinâmico das temperaturas. Nota-se também que o efeito da vazão na camisa foi suficiente para diferenciar a reação R15 da R16, pois além das temperaturas T_r e T_c apresentarem um intervalo de variação bem maior na R16, o ΔT_c foi amplificado não só pela baixa vazão, mas também pela alimentação dos reagentes.

Logo após a primeira alimentação na reação R17, foi observada uma forte redução na velocidade de polimerização. Provavelmente esta inibição no início da alimentação foi causada pela entrada de oxigênio junto com a alimentação.

Conforme pode ser observado na Figura 54(R18) e (R19), a redução na massa da carga alimentada e a modificação no tempo de alimentação não evitou a formação de coágulos e nem tornou o comportamento dinâmico das temperaturas mais suave.

Na Figura 55 percebe-se que embora algumas ações tomadas pelo controle de temperatura tenham sido bastante agressivas, a temperatura não foi mantida constante no *set point* ($T_r = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) nas reações R15 e R16, isso porque o valor do acelerador nestas reações foi 2 enquanto que em R17 - R19 o valor foi 8. O acionamento acentuado das válvulas de controle nas reações R17 - R19 fica evidente, entretanto, a vazão na camisa não teve o seu comportamento dinâmico alterado pelas diferentes ações tomadas ou pela diferença no valor do acelerador.

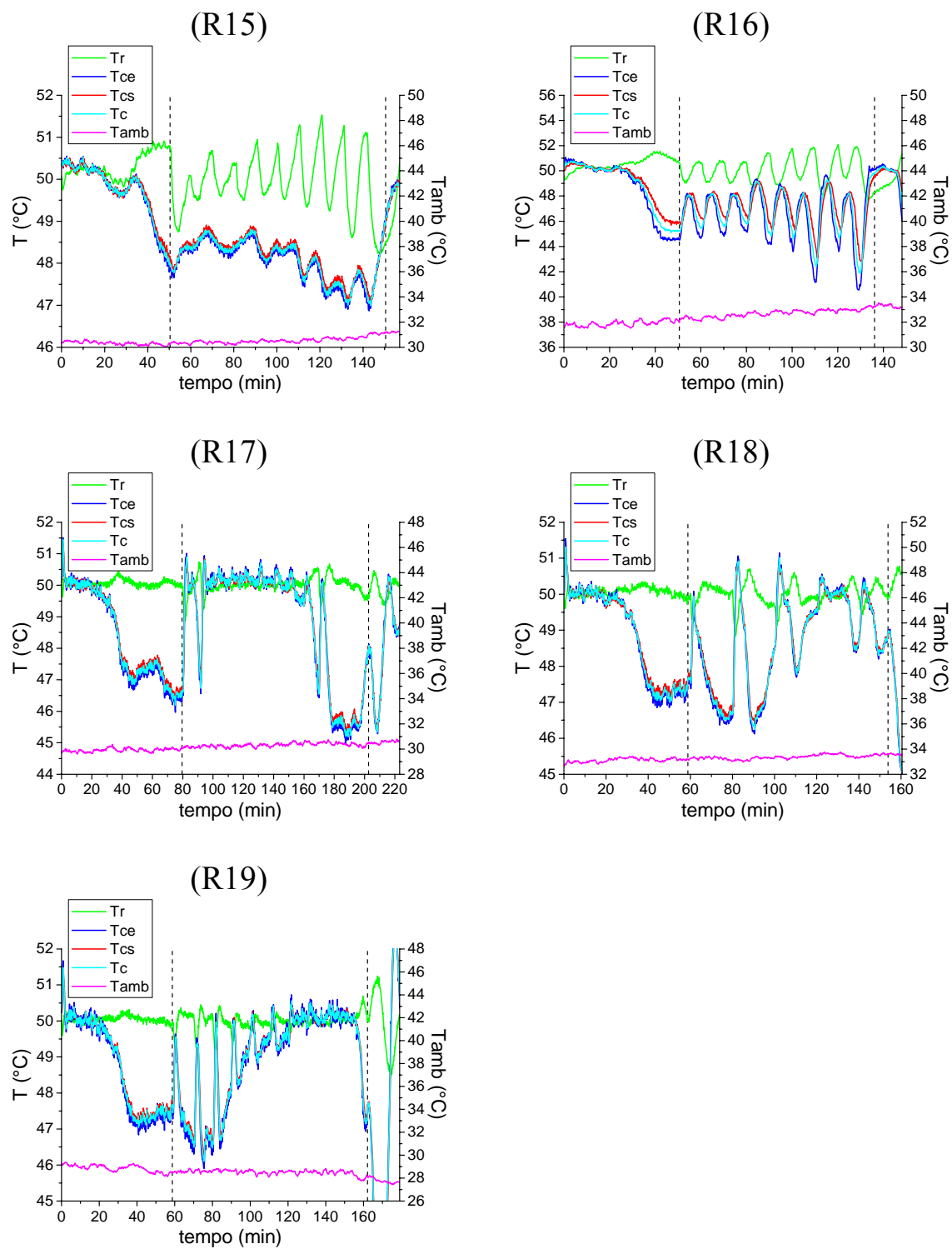


Figura 54 - Evolução das temperaturas nas reações R15 - R19.

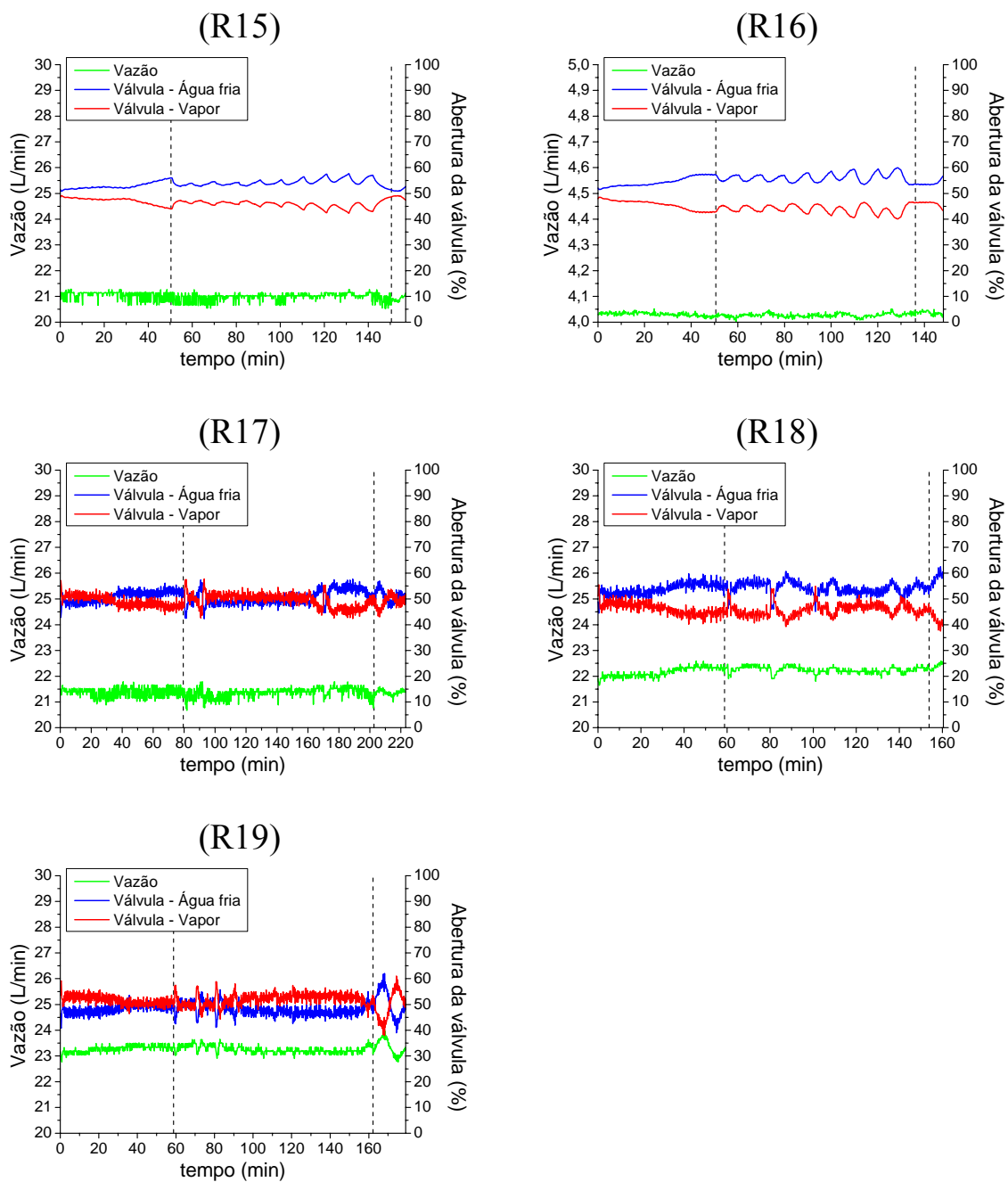


Figura 55 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R15 - R19.

Os coágulos obtidos nas reações R15 - R19 tinham dimensões bastante reduzidas e não comprometeram a produção dos látices. Devido às características do reator, as partes que geralmente tinham um maior acúmulo de polímero sobre a sua superfície após o término das reações, independentemente dos teores de sólidos utilizados, foram a haste do sensor de temperatura (T_r), as pás do impelidor e principalmente a base do reator. Como a distância entre a segunda turbina do impelidor e a base do reator é de aproximadamente 10 mm (Apêndice A - Figura A1), pode-se imaginar que uma vez que este espaço esteja preenchido por um material que forneça alguma resistência mecânica, haverá um aumento expressivo no valor da I_{ag} . Após uma série de observações, constatou-se que este é o motivo da variação abrupta no valor da I_{ag} mostrada na Figura 56. Nesta figura, $I_{ag} = 0 A$ significa que o sistema de agitação foi desligado.

Na Figura 57 nota-se que o caso de maior dificuldade encontrado pelo estimador foi a reação R16, realizada com uma baixa vazão de fluido refrigerante na camisa. A T_{cs} estimada apresenta um nível de ruído bastante alto o que provavelmente será transmitido para as demais variáveis estimadas.

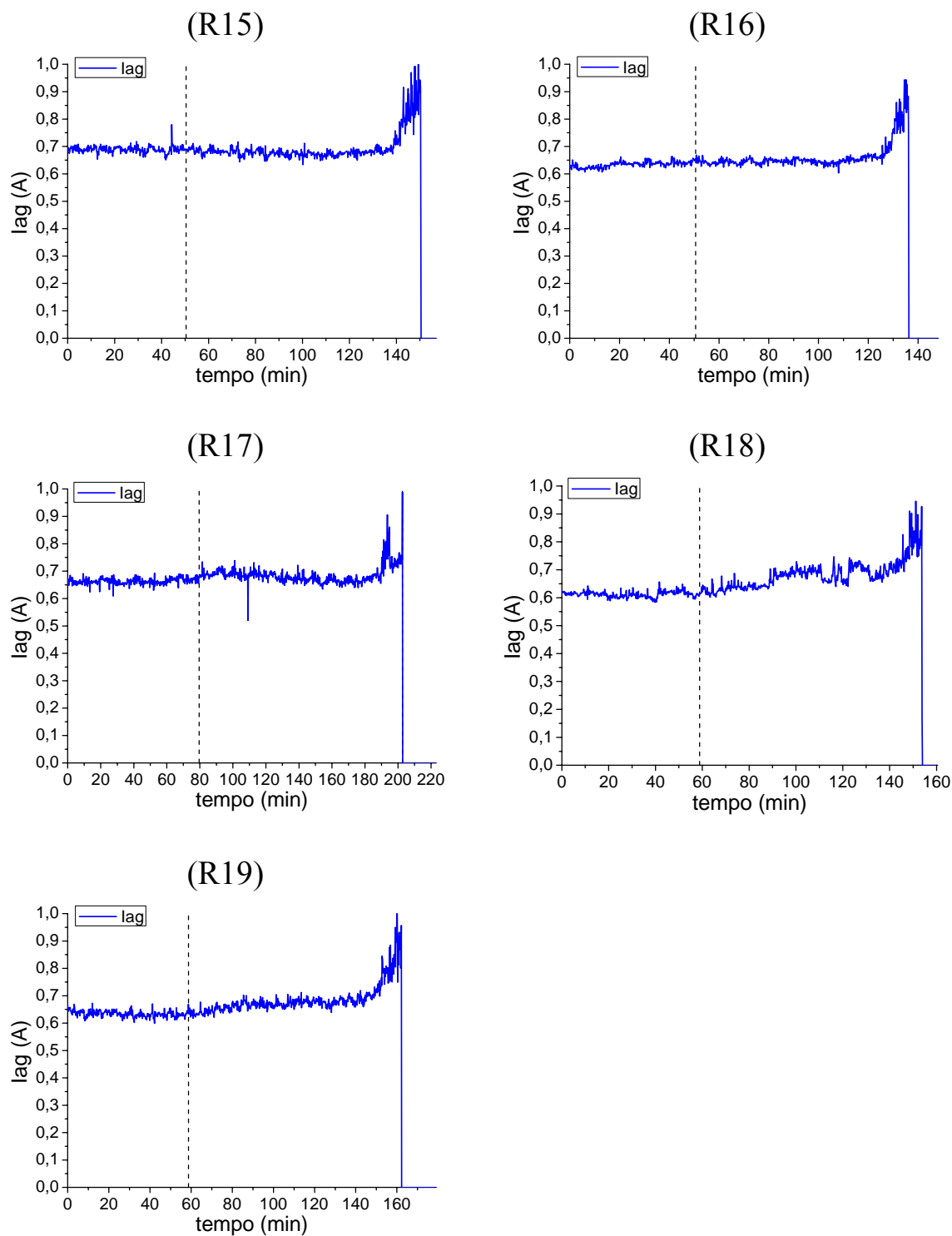


Figura 56 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R15 - R19.

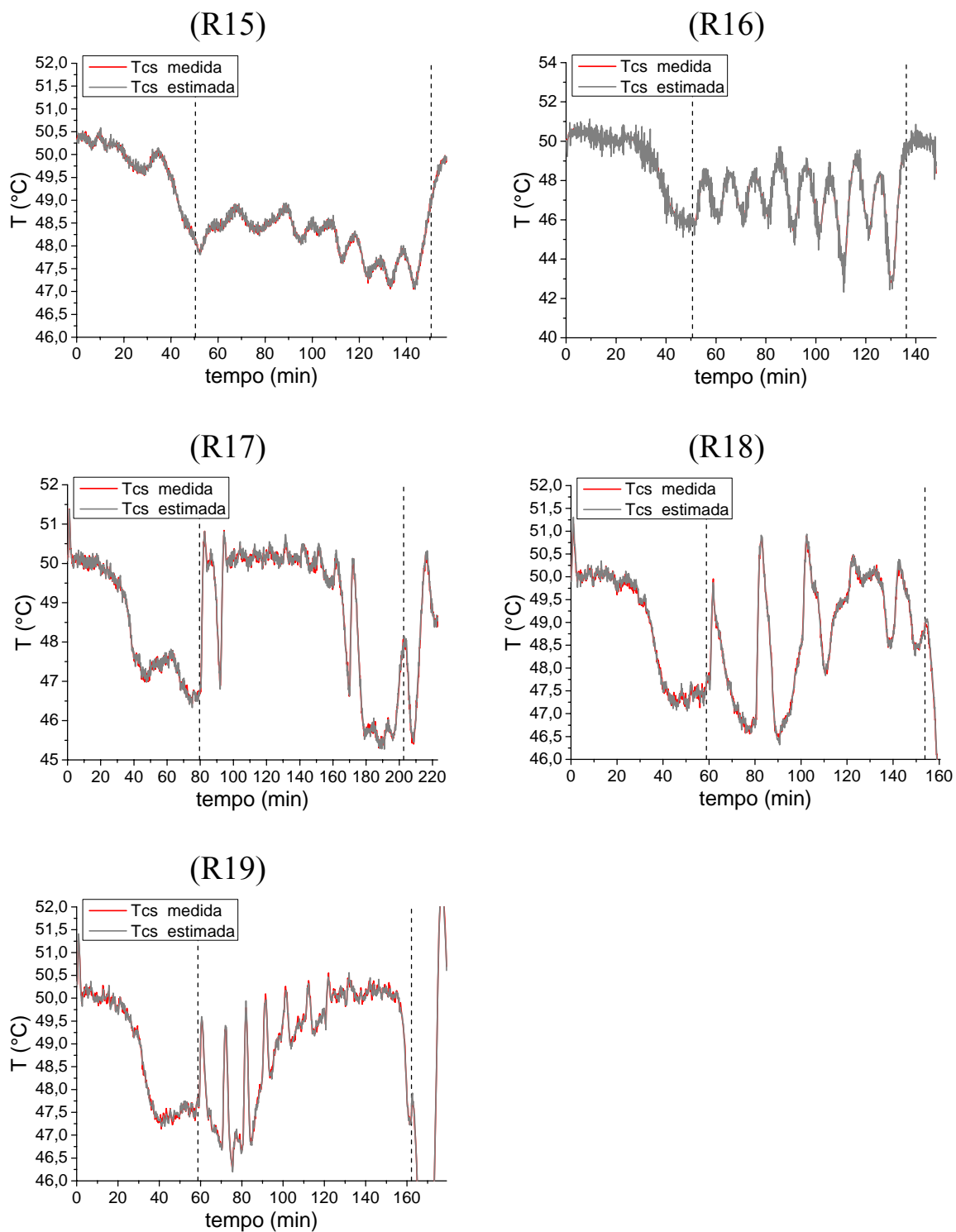


Figura 57 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R15 - R19.

Na Figura 58 percebe-se uma boa concordância entre as técnicas e entre as reações sobre qual deve ser o valor real de Q_{pr} e Q_{pc} . Os valores estimados estão de acordo com o fato de que estas reações foram realizadas com a mesma $T_r = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e praticamente na mesma temperatura ambiente e vazão na camisa, a exceção fica por conta da R16 que foi realizada em baixa vazão.

Resultados importantes são mostrados na Figura 59, onde é possível perceber o efeito da alimentação sobre a evolução do $U_r A_r$. Uma das tarefas mais difíceis em termos calorimétricos é efetuar a estimativa do $U_r A_r$ em situações como a apresentada. A reação é iniciada como se fosse uma batelada com teor de sólidos final relativamente elevado e depois o grau de dificuldade aumenta ao se executar a alimentação intermitente do reator. A combinação destes fatores leva a um comportamento dinâmico muito diferente do convencional. Usando a técnica Ot-grav como referência por ser esta bem discutida na literatura e apresentar dados mais acurados, pois faz uso dos dados gravimétricos, pode-se dizer que a técnica Es-Tcs que foi desenvolvida e implementada neste trabalho, consegue estimar razoavelmente as variáveis, mesmo sem utilizar dados gravimétricos, o que confere um caráter preditivo para o monitoramento em linha. A comprovação desta afirmativa é mostrada nas Figuras 60 e 61 com a estimativa do calor gerado e da conversão. Apesar da perda do significado físico na estimativa do Q_{pc} e do $U_r A_r$ através da Es-Tcs na reação R16, bons resultados foram obtidos para esta mesma reação com relação à Q_r e a X . Indicando que o uso do balanço de energia da camisa é viável e pode ser aplicado para um intervalo bastante grande de valores de vazão na camisa.

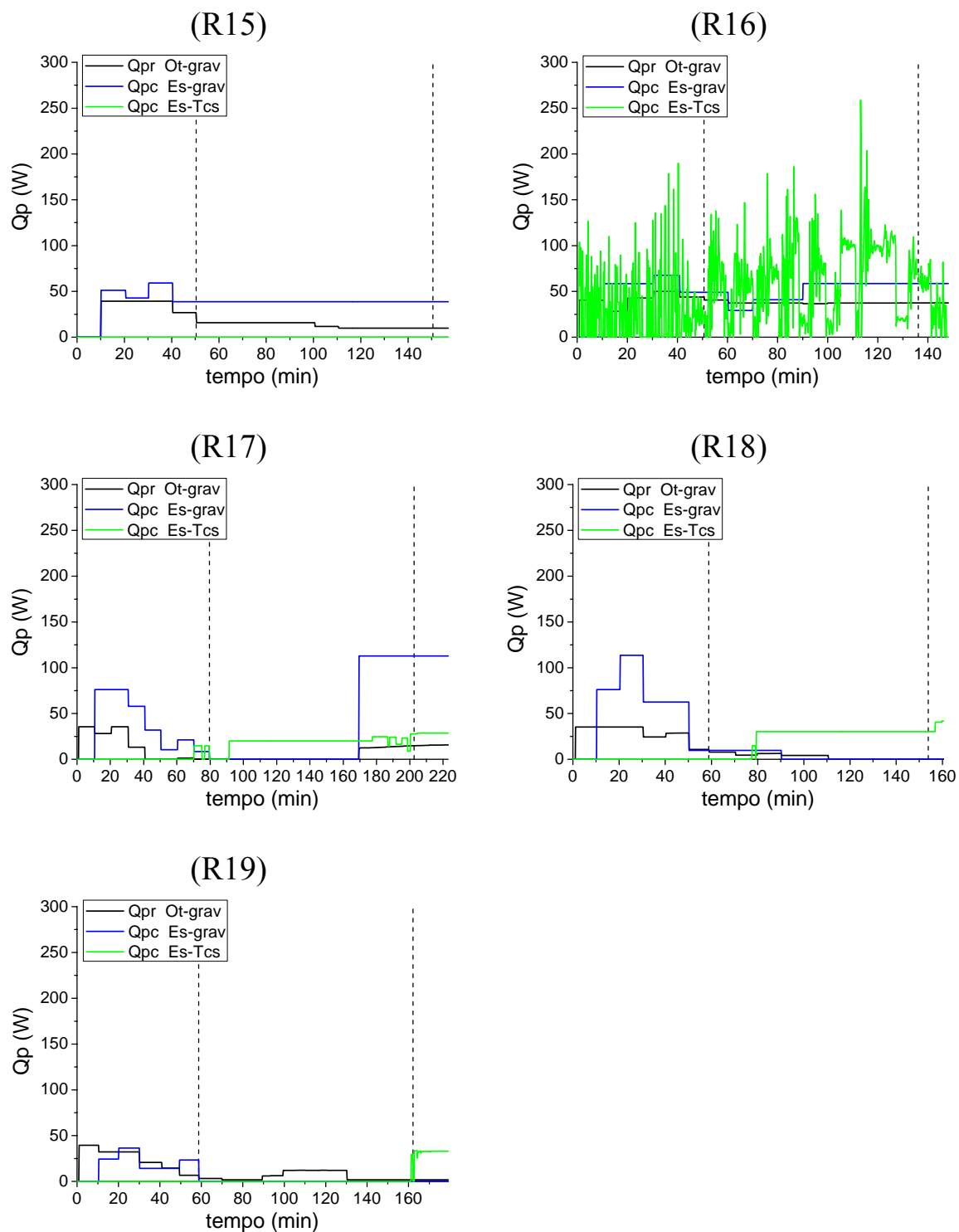


Figura 58 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R15 - R19.

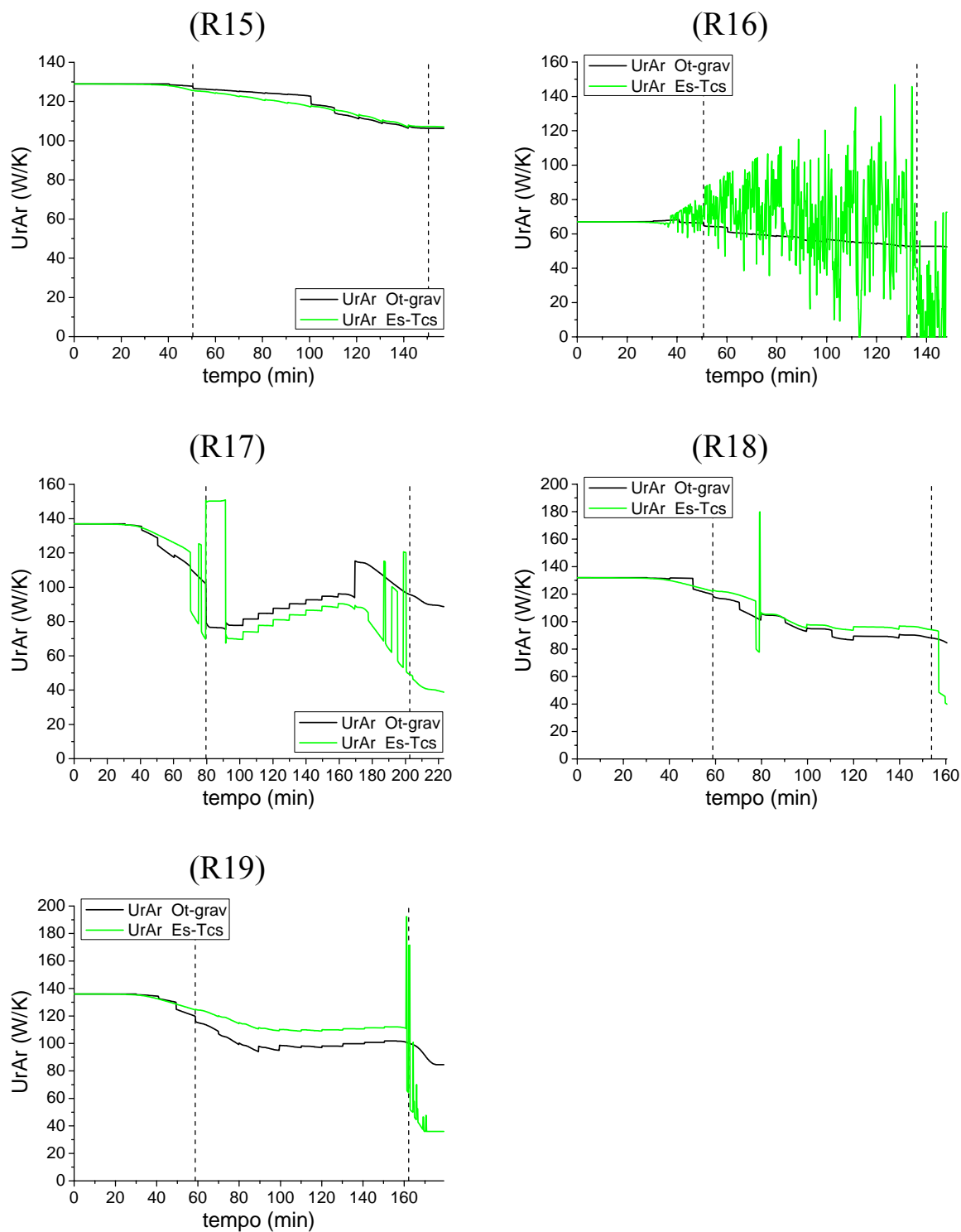


Figura 59 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R15 - R19.

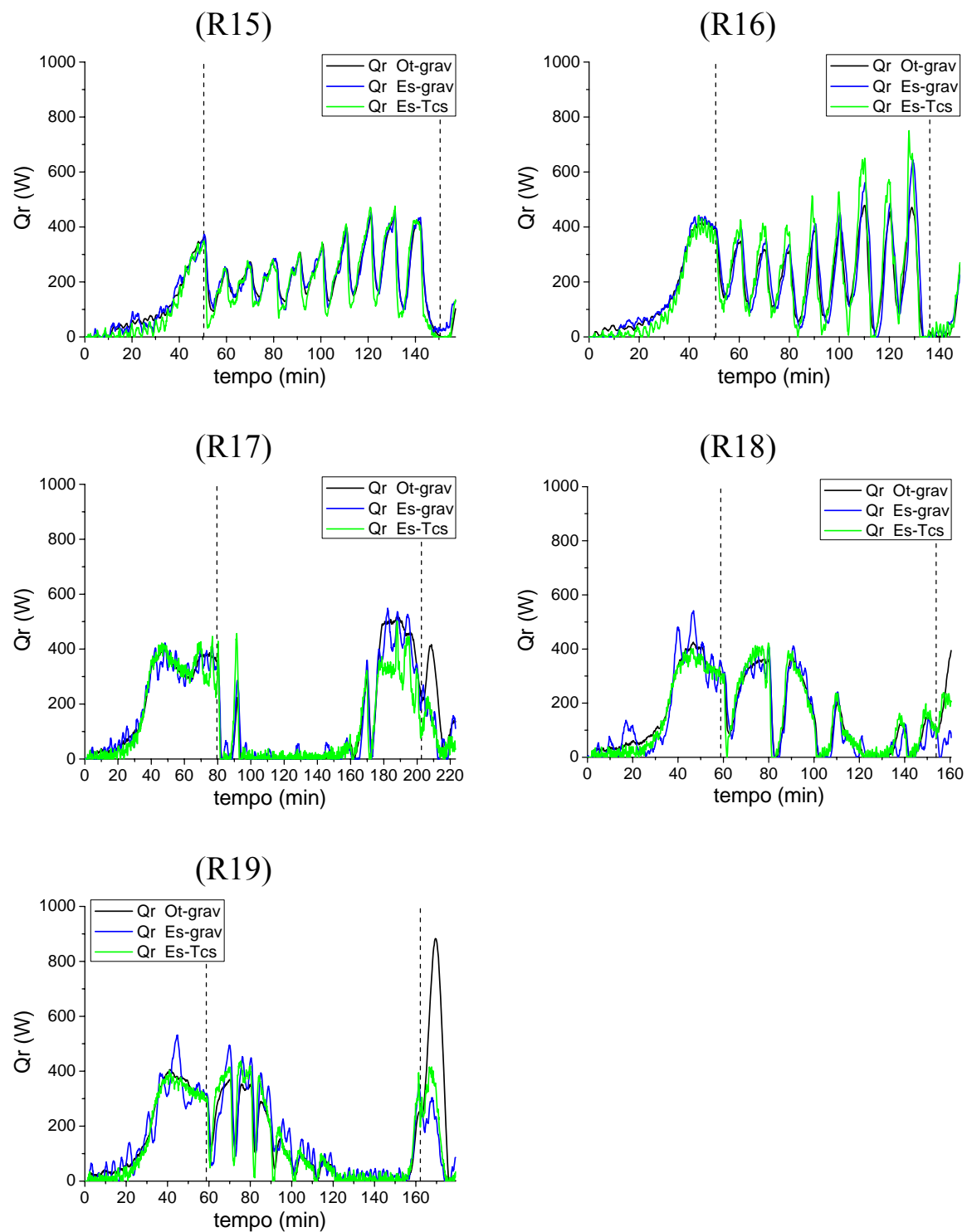


Figura 60 - Calor gerado (Q_r) nas reações R15 - R19.

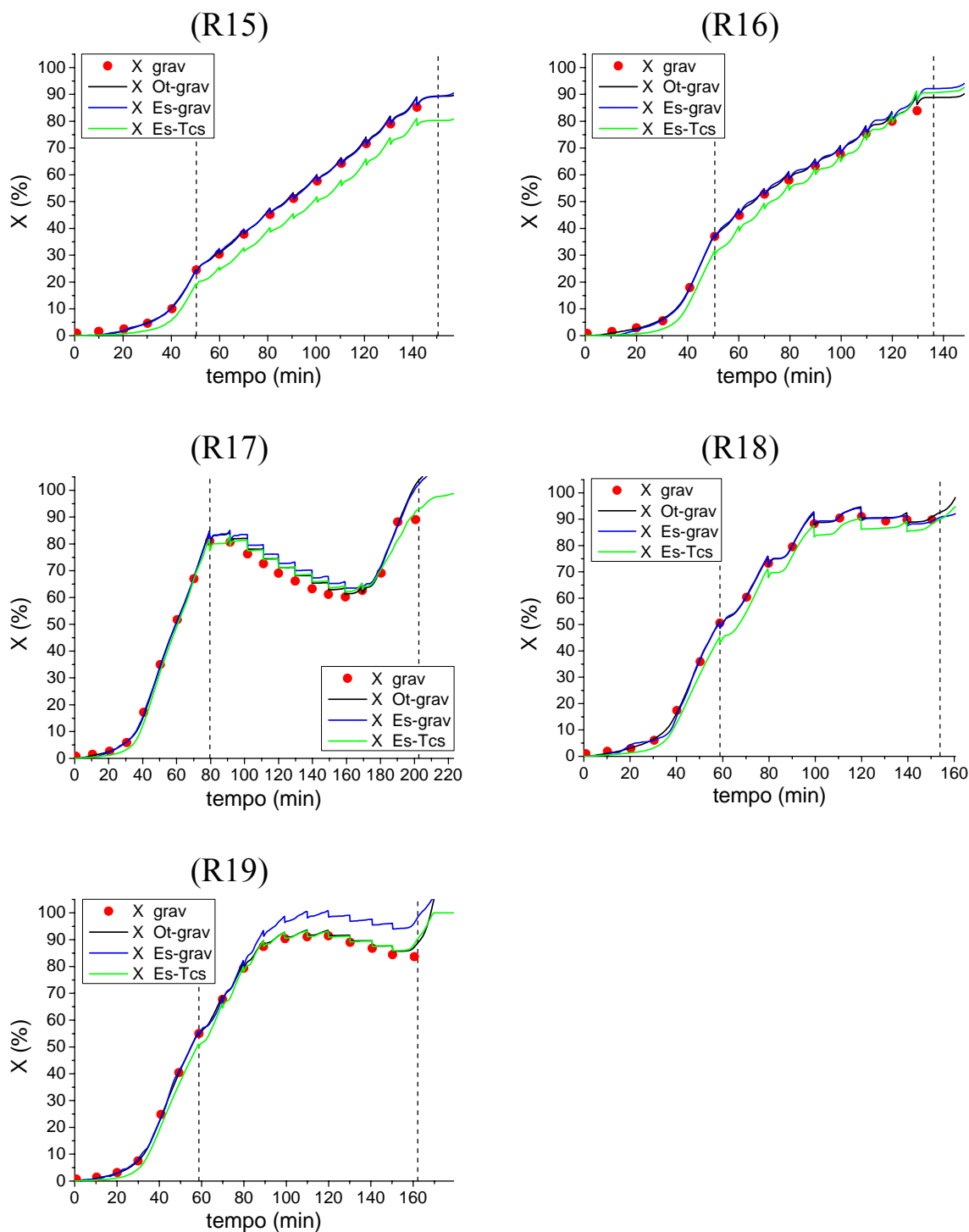


Figura 61 - Conversão (X) nas reações R15 - R19.

4.5.4. Aquecimento do meio reacional por meio de trajetória de referência para a estimativa do U_{ri} A_{ri} através de observadores de estado

A Figura 62 mostra a curva de aquecimento realizada antes da reação R15. O objetivo neste tipo de controle é elevar a temperatura do reator até a temperatura de reação o mais rapidamente possível, no entanto, é necessário respeitar algumas limitações físicas como, por exemplo, a abertura máxima da válvula do vapor. Por outro lado, para satisfazer a condição de observabilidade imposta pelo observador mostrado na seção 3.5.1. de que $((T_r - T_c)/m_r C_{p_r}) \neq 0$, o valor do acelerador foi mantido igual a 2. Deste modo a curva de aquecimento foi suave e o tempo necessário para a convergência do observador foi atingido. A etapa de aquecimento foi realizada com uma alta vazão na camisa e o intervalo de interesse foi de 4400 a 6200 s.

A perturbação observada logo após o término da curva de aquecimento se refere à alimentação do monômero que neste caso foi efetuada somente ao se atingir a temperatura de reação. Como não se trabalhou com o reator pressurizado a idéia era diminuir o tempo de permanência do monômero dentro do reator evitando-se assim, a evaporação e o arraste deste devido à vazão de nitrogênio e a inexistência de condensador. Posteriormente identificou-se que ajustando corretamente à vazão de nitrogênio a perda de monômero torna-se muito baixa, ou seja, o monômero pode ser alimentado juntamente com a carga inicial antes da etapa de aquecimento. Porém, como na reação R15 a alimentação do monômero ocorreu após a etapa de aquecimento, não foi possível realizar uma comparação direta entre o U_{ri} A_{ri} estimado pelo observador de estado de alto ganho e o valor determinado pela calibração com a sonda de calor, que foi realizada entre 10400 e 11400 s.

A Figura 63 mostra a rampa de aquecimento realizada antes da reação R18. Diferentemente da curva de aquecimento, neste caso há uma maior flexibilidade com relação à duração da etapa de aquecimento, já que isto é definido pelo usuário utilizou-se a função “trajetória de referência” do aplicativo AquiDtool CaloriMetry. A rampa em modo isotérmico foi definida para ter duração de 1 h com acelerador igual a 8 e em alta vazão. A aplicação do observador de estado de alto ganho ocorreu no intervalo entre 700 a 3600 s e a calibração com a sonda de calor entre 5000 e 6000 s.

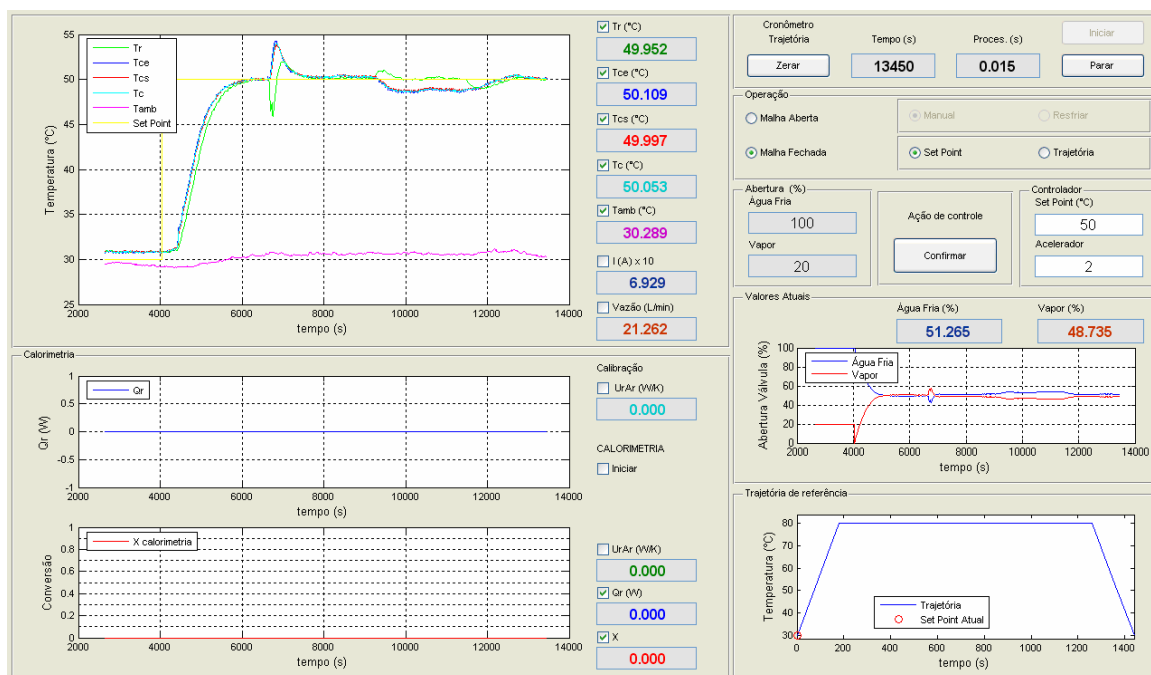


Figura 62 - Monitoramento da reação R15 via AquIDtool CaloriMetry - aquecimento.

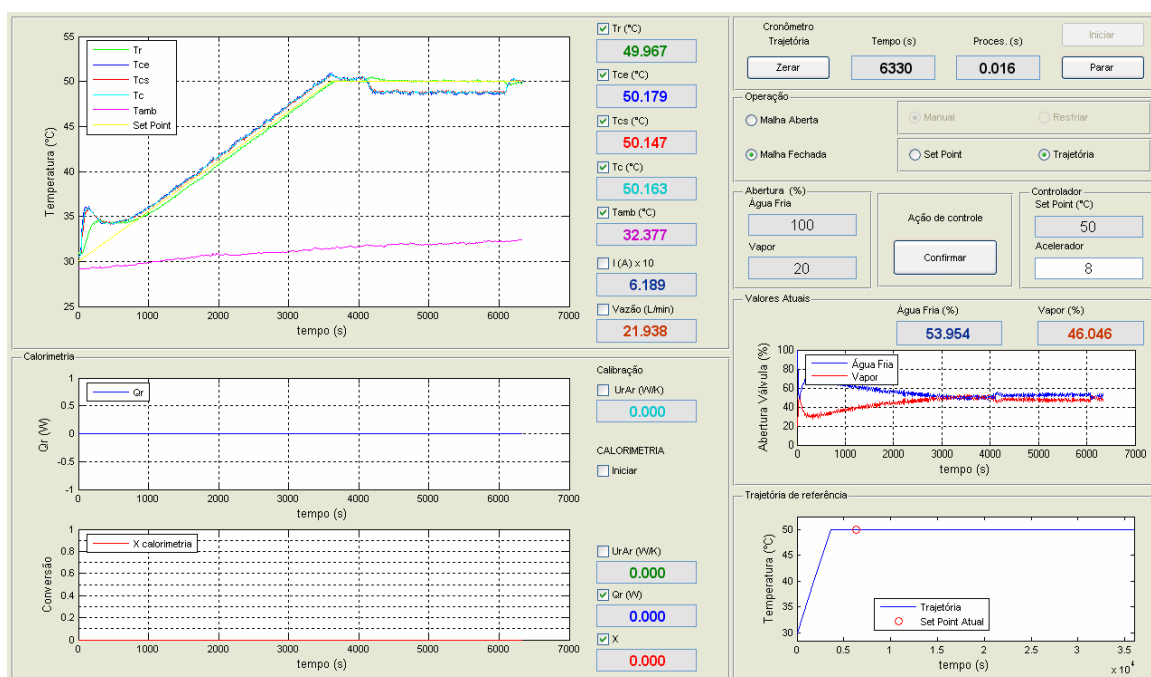


Figura 63 - Monitoramento da reação R18 via AquIDtool CaloriMetry - aquecimento.

Apenas para exemplificar o que ocorre em baixa vazão a Figura 64 mostra a etapa de aquecimento realizada em forma de degraus antes da reação R25. Nem mesmo com o acelerador igual a 4 foi possível evitar que T_r e T_c se cruzassem no início da trajetória. Isso ocorre porque a diferença entre as temperaturas desejada e ambiente é muito pequena,

ou seja, a operação até 35 °C é prejudicada pela baixa vazão e pela proximidade com a região de saturação do sistema de refrigeração. Uma das soluções seria mudar a lei de controle, que atualmente possui apenas um grau de liberdade. Outra solução mais simples é descartar estes dados da mesma forma como foi feito com o início da rampa de aquecimento (Figura 63).

Uma grande vantagem decorrente do uso de trajetórias previamente definidas é que o usuário sabe de antemão quando a etapa de aquecimento será finalizada, o que com certeza facilita a aplicação dos métodos que fazem uso de observadores para a estimativa do $U_{ri} A_{ri}$.

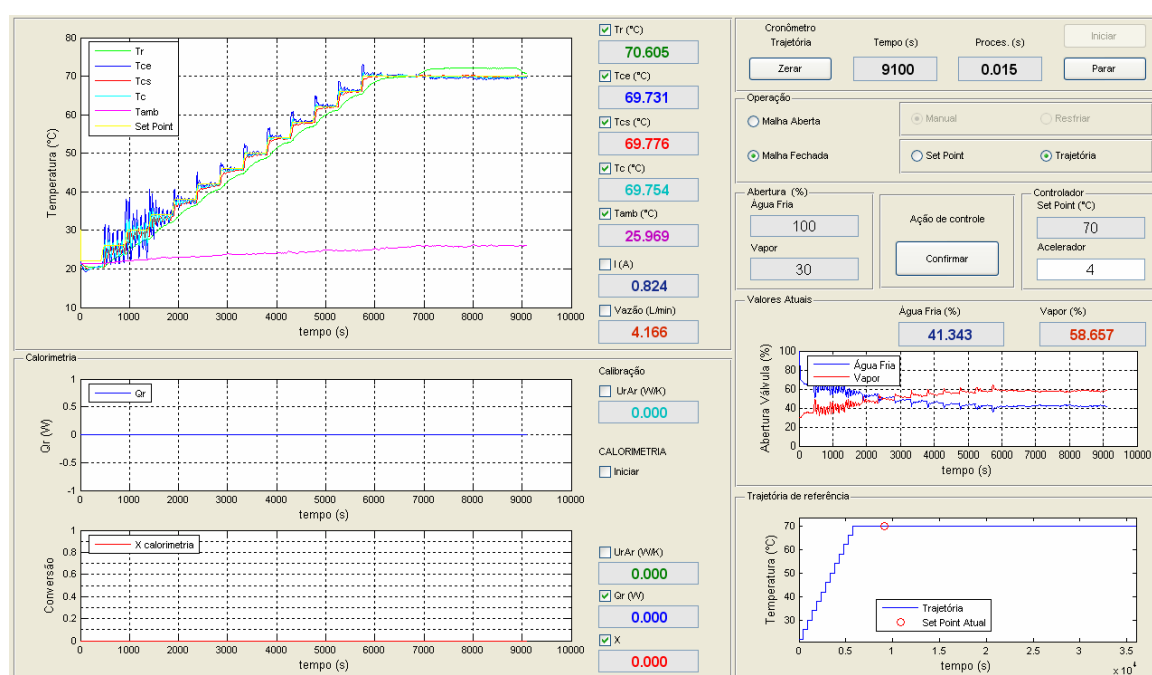


Figura 64 - Monitoramento da reação R25 via Aquidtool CaloriMetry - aquecimento.

As Figuras 65 e 66 mostram por meio das telas obtidas em tempo real, os passos seguidos até a conclusão da reação R20, que foi realizada em modo isoperibólico e em alta vazão. Os valores do calor gerado e da conversão mostrados nas figuras foram estimados através da manutenção do $U_r A_r$ constante e igual a $U_{ri} A_{ri}$ (UA-cst), com $U_{ri} A_{ri}$ determinado pelo procedimento de calibração com a sonda de calor, no intervalo entre 4300 e 5300 s.

A melhor maneira encontrada para satisfazer as condições de observabilidade do observador de alto ganho e do filtro de Kalman, utilizados na estimativa do $U_{ri} A_{ri}$, foi através do aquecimento em forma de degraus de 4 °C e patamares de 7 min, conforme pode ser visto na

Figura 65 no intervalo entre 450 e 2800 s. Na Figura 66 percebe-se que aos 6480 s foi alimentada a solução contendo o iniciador.

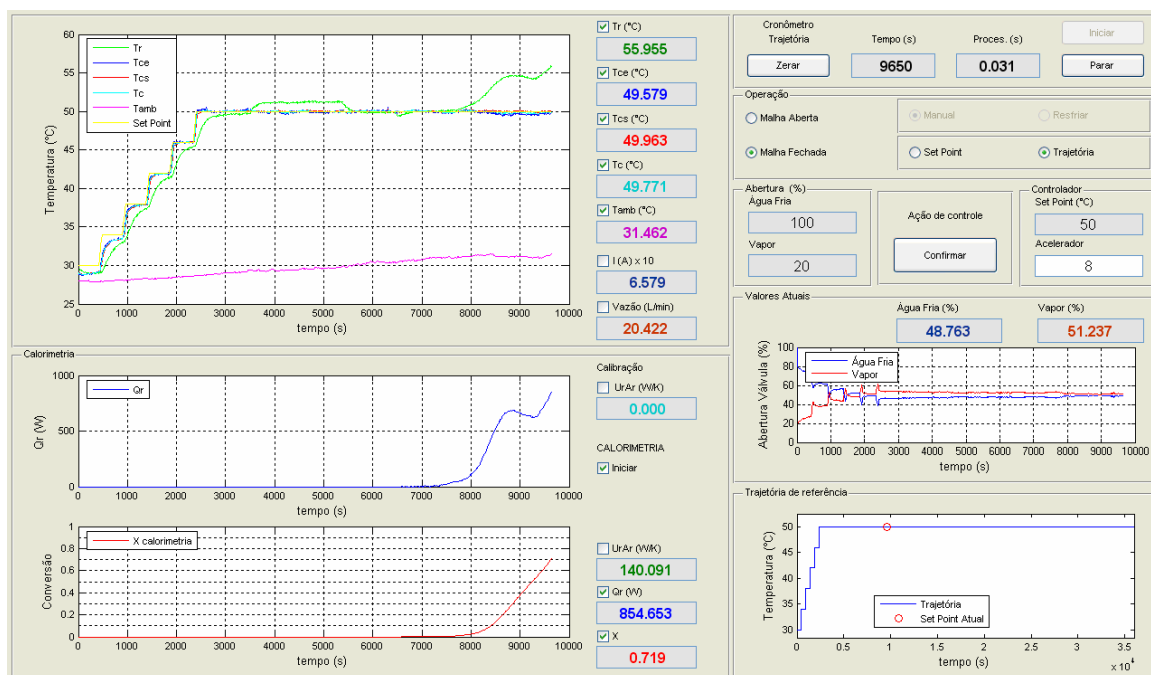


Figura 65 - Monitoramento da reação R20 via Aquidtool CaloriMetry - parte 1.

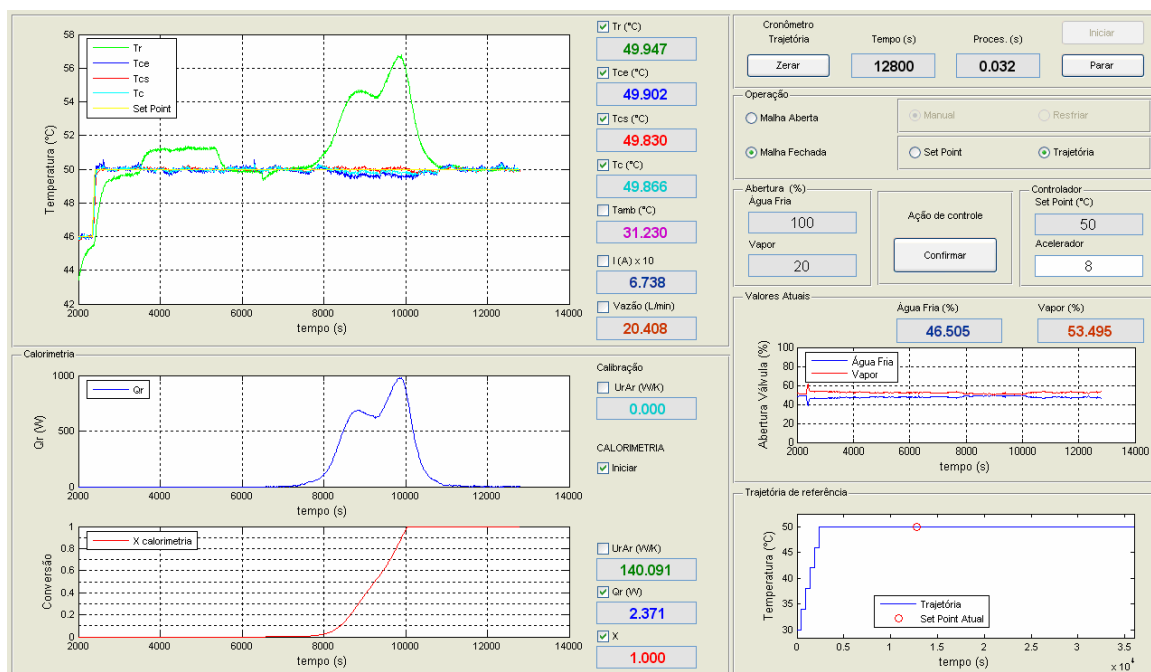


Figura 66 - Monitoramento da reação R20 via Aquidtool CaloriMetry - parte 2.

A Figura 67 mostra em maiores detalhes os intervalos de interesse para a aplicação dos observadores, já a Figura 68 mostra a diferença de temperatura ($T_c - T_r$) obtida em cada uma das trajetórias. Nota-se que curvas muito distintas podem ser produzidas dependendo da forma escolhida para se realizar a etapa de aquecimento.

Uma das condições necessárias para a utilização do filtro de Kalman é que $d(T_c(t) - T_r(t))/dt \neq 0$ (seção 3.5.2.). A Figura 69 mostra que esta condição foi satisfeita e assim o Q_{pri} é mostrado na Figura 70. As perdas de calor aumentam de acordo com a diferença de temperatura entre o reator e o ambiente, porém para o caso estudado o valor estimado é desprezível.

Deve-se ressaltar que o observador tipo Kalman utilizado até então, não pode ser validado experimentalmente. Portanto não é possível afirmar que a Figura 70 mostra o verdadeiro valor do Q_{pri} , uma vez que o sistema pode não ser observável e deste modo pode-se ter várias soluções que satisfazem o observador. Além do mais, em condições próximas ao estado estacionário a importância da capacidade calorífica dos componentes do reator decresce e por isso é possível assumir que os valores estimados para o $U_{ri} A_{ri}$ e o Q_{pri} são mais realísticos no final das estimativas (Othman, 2000).

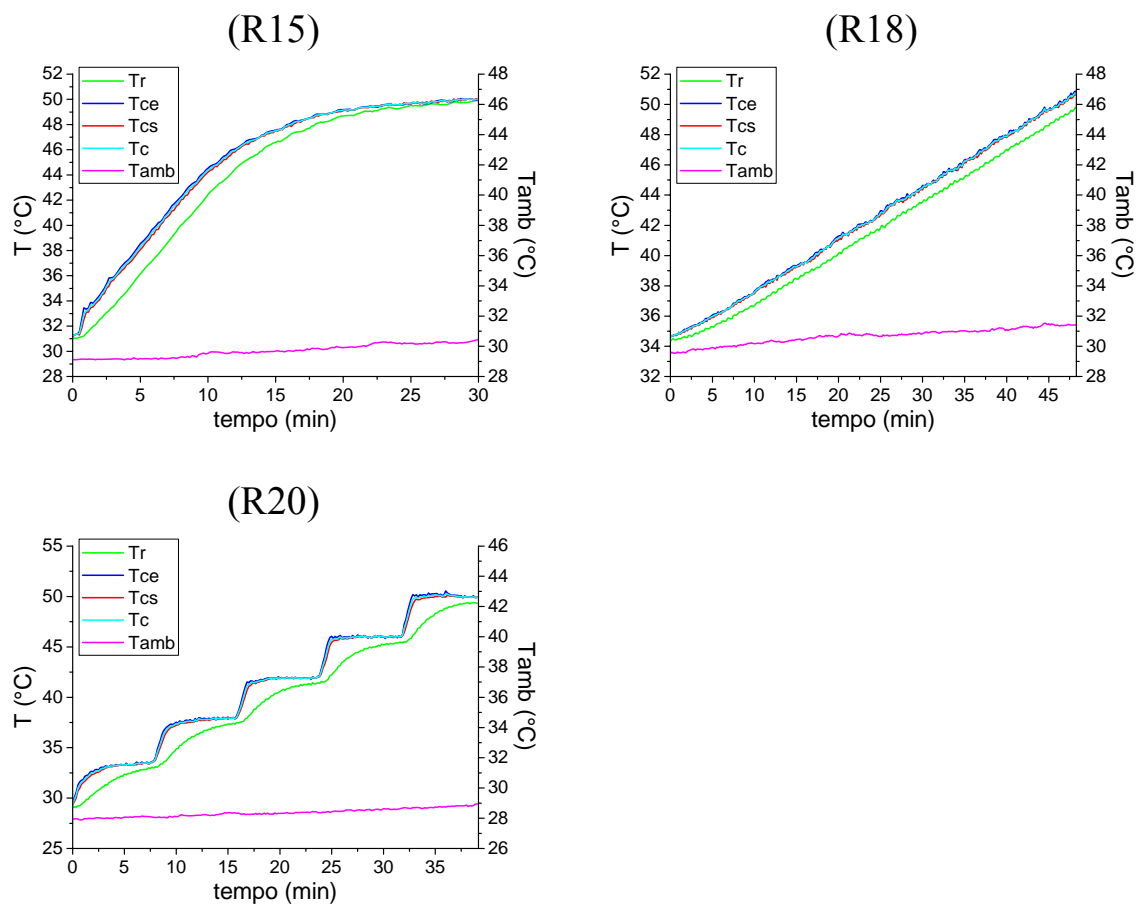


Figura 67 - Evolução das temperaturas nas reações R15, R18 e R20 - aquecimento.

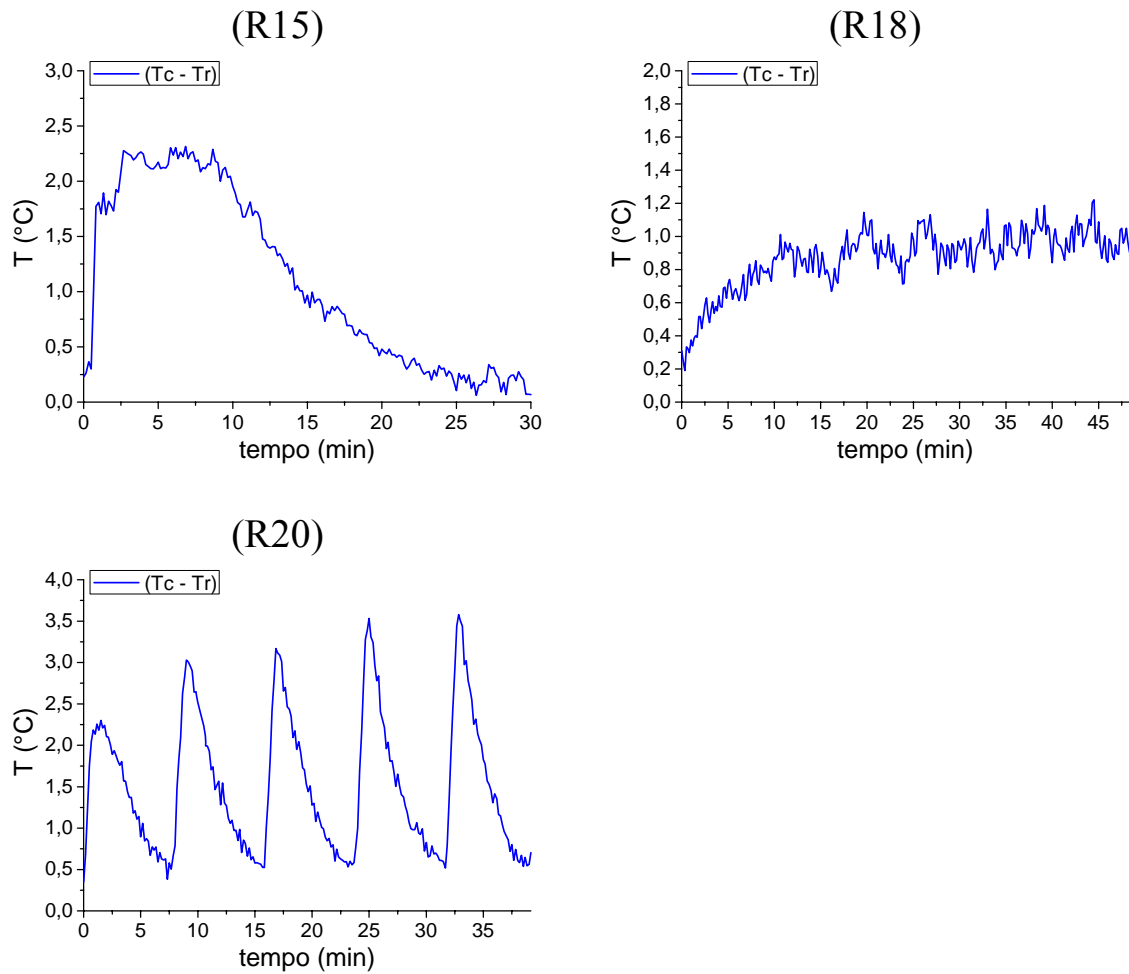


Figura 68 - Diferença de temperatura $(T_c - T_r)$ nas reações R15, R18 e R20 - aquecimento.

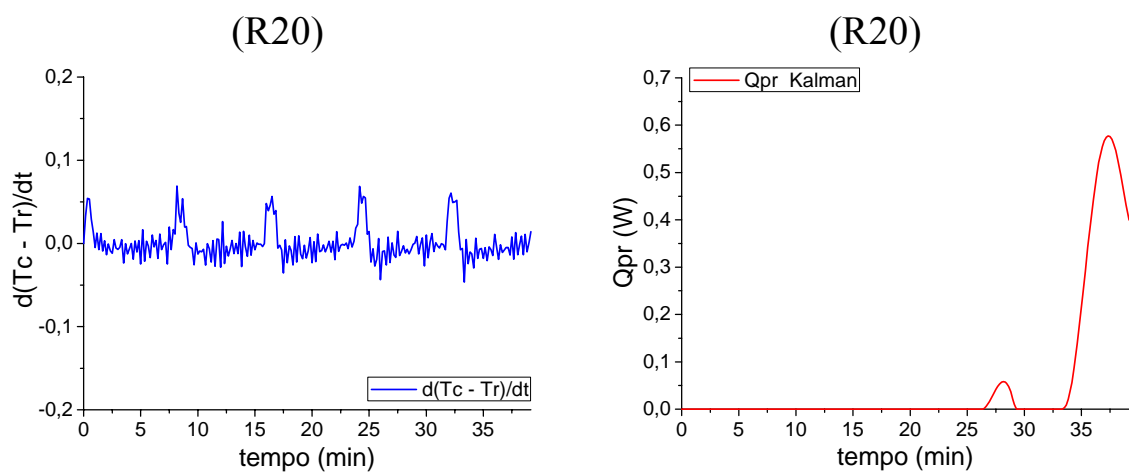


Figura 69 - Derivada $d(T_c - T_r)/dt$ na reação R20 - aquecimento.

Figura 70 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente - inicial (Q_{pri}) na reação R20.

Na Figura 71 a primeira parte das curvas, onde o $U_{ri} A_{ri}$ muda bruscamente corresponde à convergência dos observadores, desde que foram inicializados a partir do valor $U_{ri} A_{ri} = 0 \text{ W/K}$. Nota-se que a curva de aquecimento realizada antes da reação R15 não forneceu uma estimativa confiável do $U_{ri} A_{ri}$, provavelmente porque a diferença de temperatura ($T_c - T_r$) diminuiu com o tempo. Para a rampa de aquecimento realizada antes da reação R18 a aplicação do mesmo observador de estado de alto ganho rendeu bons resultados.

Na Figura 71(R20), o observador tipo Kalman que leva em conta o calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator, é comparado com o observador de alto ganho que despreza estas perdas. Ambos os observadores fornecem a mesma estimativa para o $U_{ri} A_{ri}$.

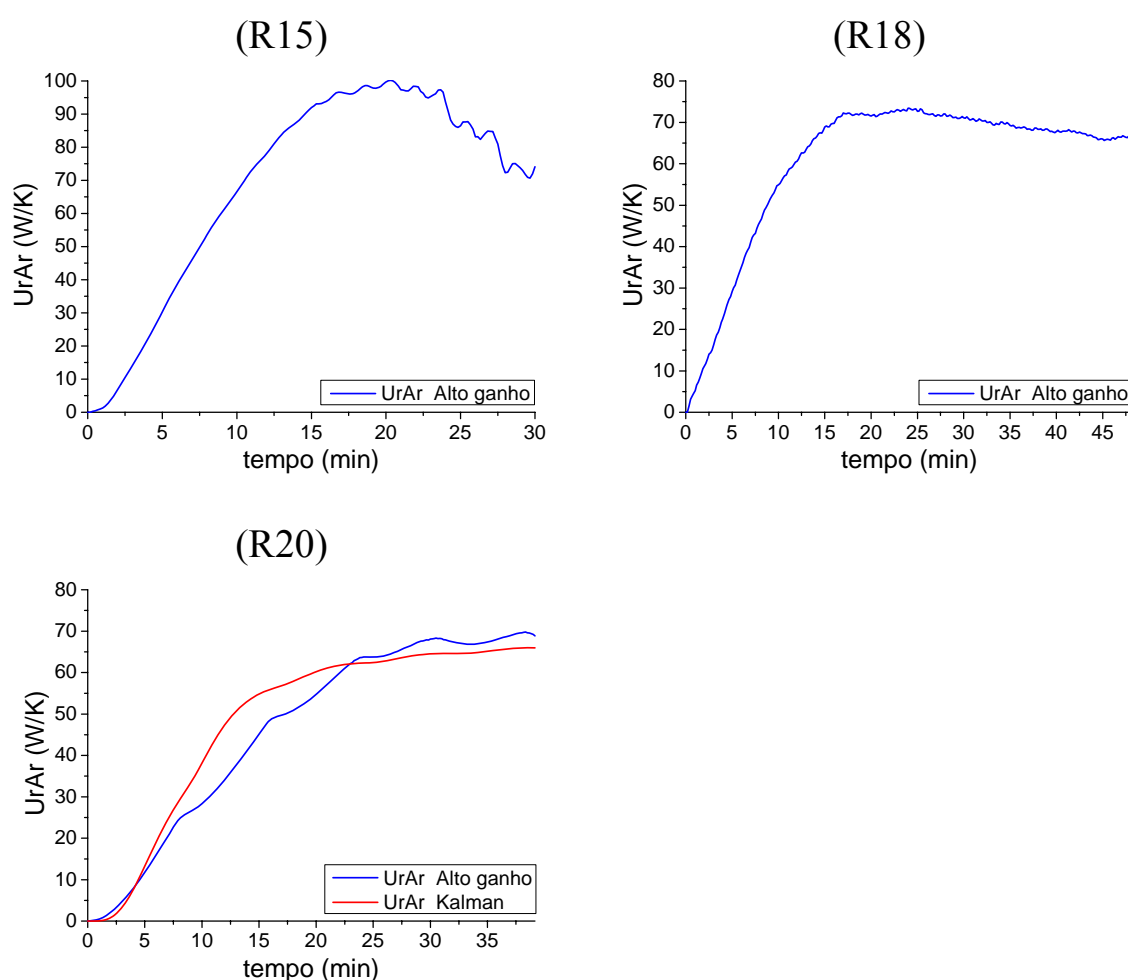


Figura 71 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa - inicial ($U_{ri} A_{ri}$) nas reações R15, R18 e R20.

A Tabela 7 apresenta os resultados da aplicação das três técnicas utilizadas para a estimativa do $U_{ri} A_{ri}$. Comparando-se os valores obtidos, percebe-se que nos casos onde foi possível aplicar o observador de alto ganho e o filtro de Kalman houve uma concordância com relação à estimativa do $U_{ri} A_{ri}$. No entanto, ao se comparar os resultados obtidos através da etapa de aquecimento com a calibração utilizando a sonda de calor, verifica-se que em todas as reações o procedimento de calibração forneceu valores muito maiores para o $U_{ri} A_{ri}$.

É importante lembrar que o valor da potência a ser aplicada durante as calibrações foi ajustado previamente com base na conversão experimental e estimada de um conjunto de reações. Enquanto que o parâmetro de ajuste de cada observador, θ está relacionado somente com o tempo de convergência e a sensibilidade ao ruído, por isso neste caso não há como corrigir ou ajustar erros de estimativa.

Tabela 7 - Dados calorimétricos das polimerizações realizadas via AquIDtool CaloriMetry.

Reação	Aquecimento: Curva	Aquecimento: Rampa	Aquecimento: Degraus	$U_{ri} A_{ri}$ (W/K) Observador de alto ganho	$U_{ri} A_{ri}$ (W/K) Filtro de Kalman	$U_{ri} A_{ri}$ (W/K) Calibração resistência
R10						108
R11						62
R12						96
R13						80
R14						136
R15	Sim			74		129
R16	Sim			41		67
R17		Sim		73		137
R18		Sim		67		132
R19		Sim		64		136
R20			Sim	69	66	140
R21	Sim			129		162
R22	Sim			48		75
R23			Sim	77	79	180
R24			Sim	90	84	157
R25			Sim	46	35	75
R26						197
R27						134

Diante de valores tão distintos, optou-se por analisar a influência que o valor do $U_{ri} A_{ri}$ tem sobre a estimativa da conversão. As técnicas Ot-grav e Es-Tcs foram inicializadas com o $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência e também com o $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho. Pela Figura 72 percebe-se que houve uma compensação com relação à redução no valor do $U_{ri} A_{ri}$, já que o valor do Q_{pr} praticamente dobrou no caso da técnica Ot-grav. A compensação

ocorre porque a função objetivo desta técnica prioriza a minimização da diferença entre a conversão medida experimentalmente e predita, sendo que para isso as únicas variáveis a serem estimadas são o $U_r A_r$ e o Q_{pr} .

Na Figura 72(R15 e R18), a primeira linha tracejada indica o início da alimentação e a segunda indica quando o sistema de agitação foi desligado devido à elevação da I_{ag} .

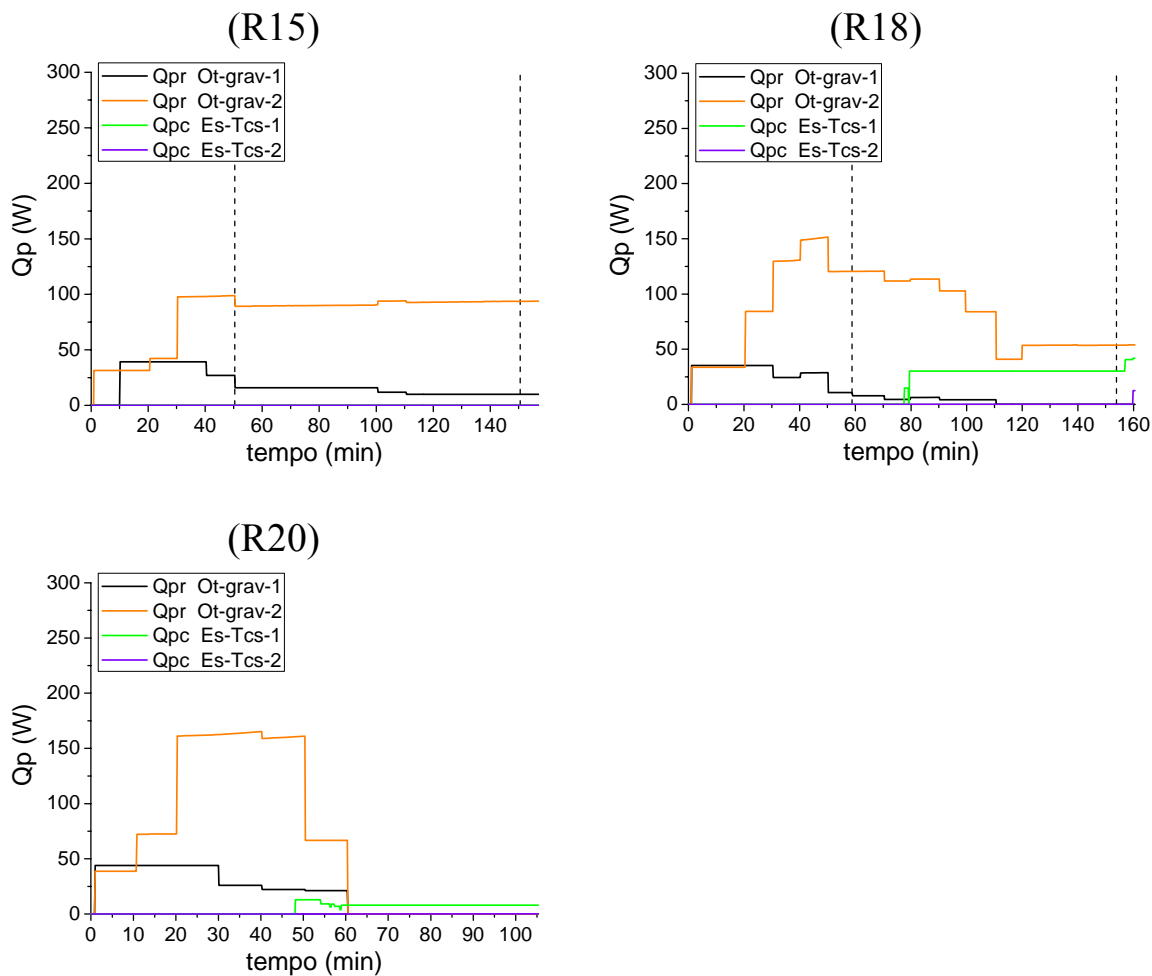


Figura 72 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência e (2) com $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho.

Pela Figura 73(R20) nota-se que um dos prejuízos causados pela inicialização com valores incorretos do $U_{ri} A_{ri}$ é a perda do significado físico, ou seja, com a evolução da reação o $U_r A_r$ deveria decrescer. Testes de sensibilidade revelaram a existência de um conjunto de valores que satisfazem as condições desejadas e que para o caso

específico da R20 o valor do $U_{ri} A_{ri}$ pode apresentar uma variação de até ± 10 unidades sobre o valor determinado com a resistência.

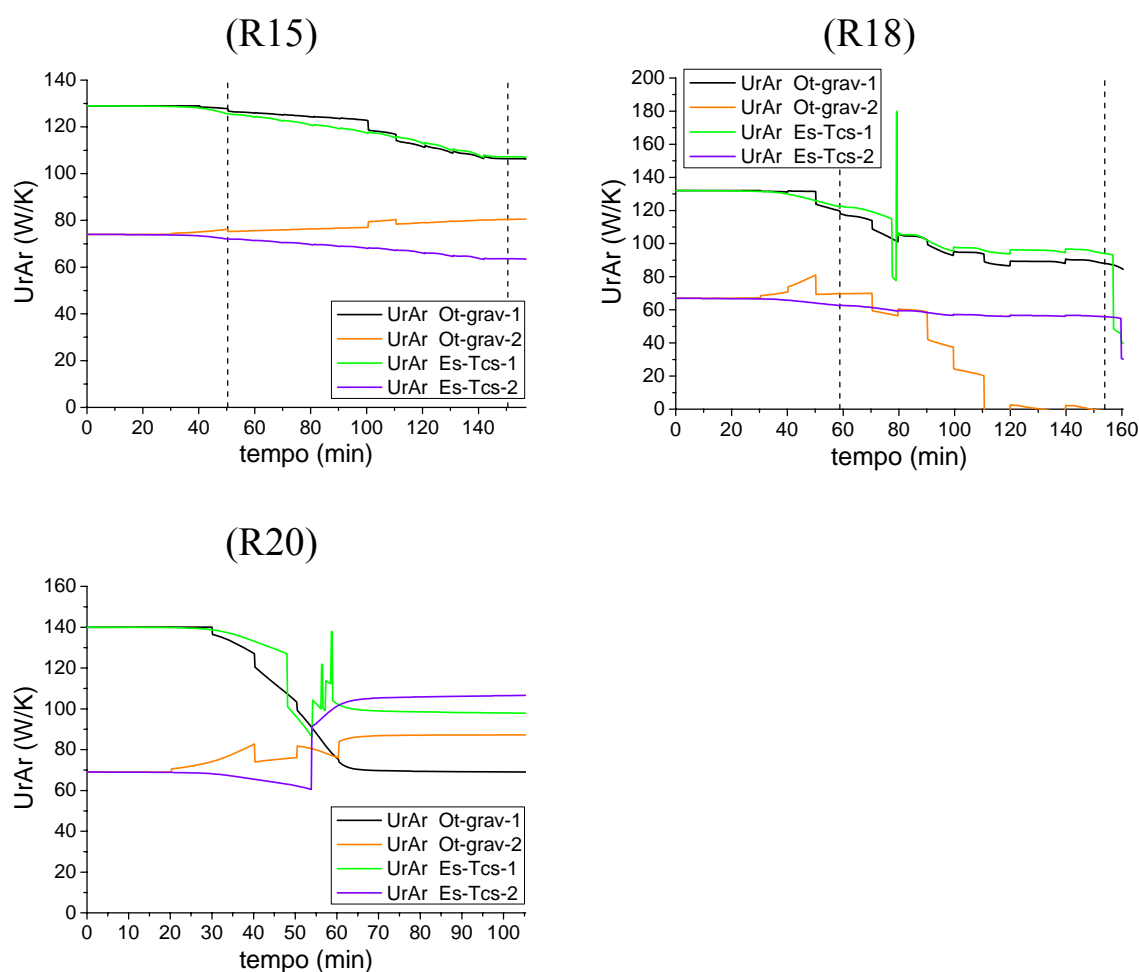


Figura 73 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência e (2) com $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho.

A Figura 75 mostra que a estimativa da conversão utilizando a técnica Es-Tcs é fortemente influenciada pelo valor do $U_{ri} A_{ri}$. Os resultados mostrados nas Figuras 74(R20*) e 75(R20*) validam a estimativa da conversão realizada em linha e destacam ainda mais a importância do $U_{ri} A_{ri}$.

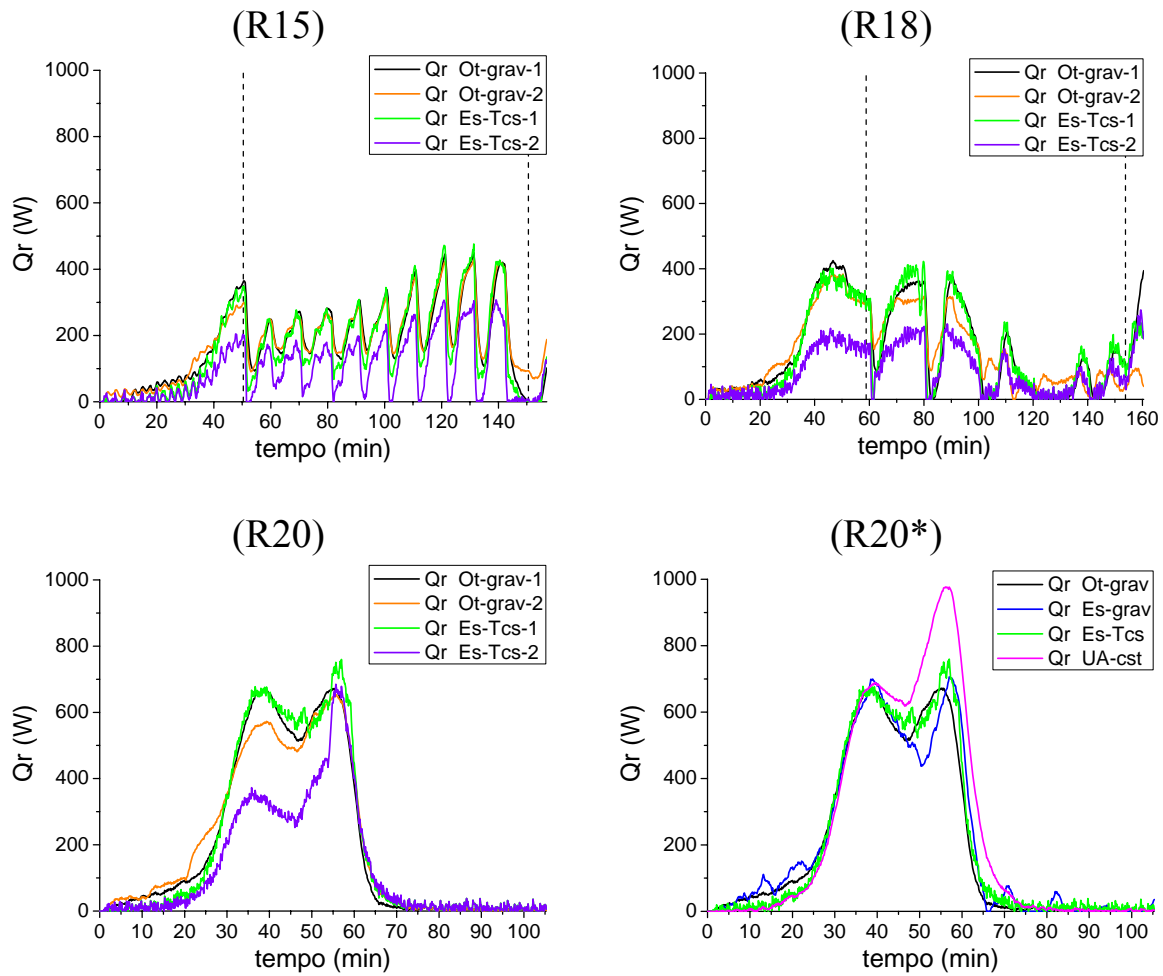


Figura 74 - Calor gerado (Q_r) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com U_{ri} A_{ri} determinado através da calibração com a resistência, (2) com U_{ri} A_{ri} estimado através do observador de alto ganho e (*) estimativa em linha, U_r A_r constante e igual ao valor obtido para U_{ri} A_{ri} na calibração com a resistência.

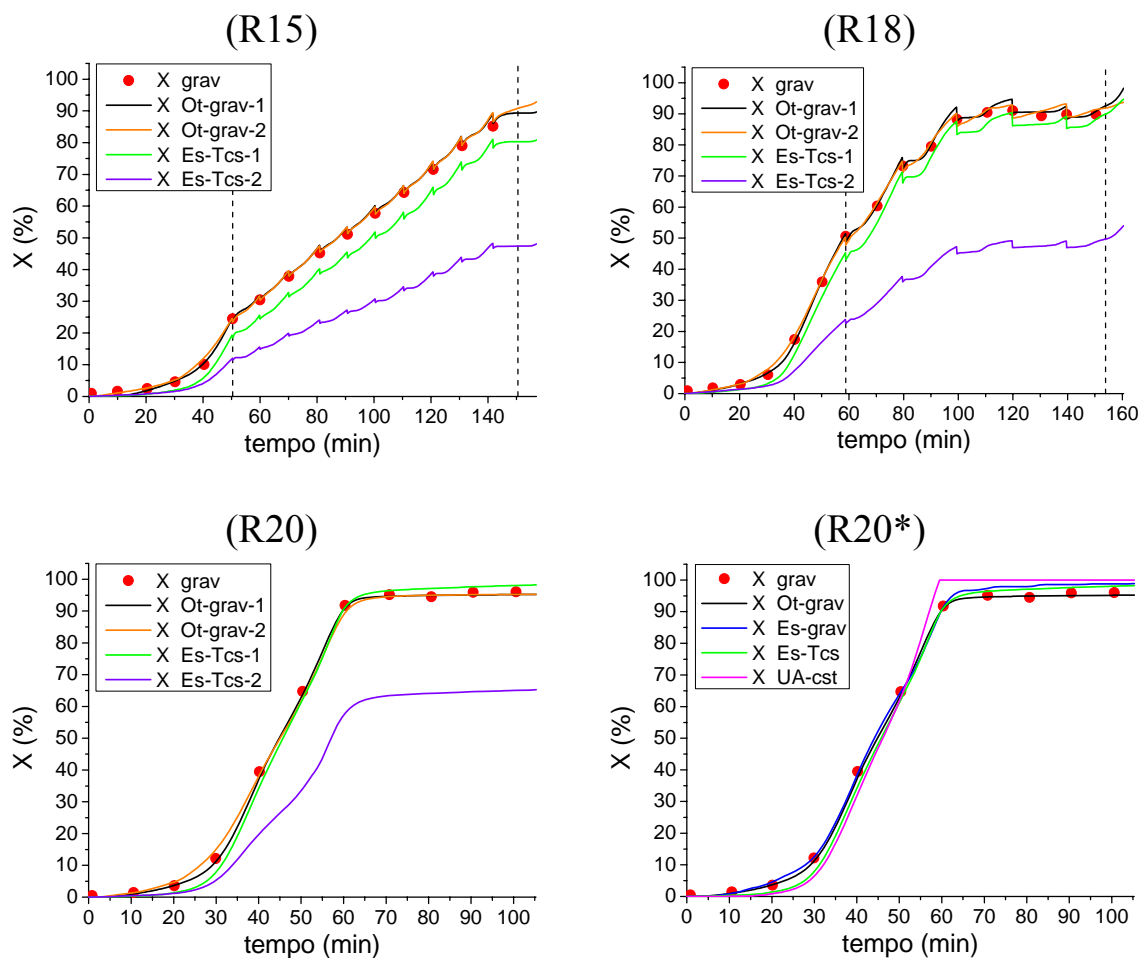


Figura 75 - Conversão (X) nas reações R15, R18 e R20 - (1) com $U_{ri} A_{ri}$ determinado através da calibração com a resistência, (2) com $U_{ri} A_{ri}$ estimado através do observador de alto ganho e (*) estimativa em linha, $U_r A_r$ constante e igual ao valor obtido para $U_{ri} A_{ri}$ na calibração com a resistência.

4.5.5. Polimerização em emulsão com alto teor de sólidos

A produção de diferentes produtos requer o uso de diferentes monômeros. A realização de reações com Sty serviu para complementar o trabalho que vinha sendo realizado com VAc. Em termos calorimétricos as diferenças entre as homopolimerizações realizadas com estes monômeros são bastante grandes, a começar pela entalpia de polimerização do Sty que equivale a menos de 68 % do valor da entalpia do VAc. Por outro lado, o aumento de mais de 20 °C na temperatura de reação torna as reações com Sty muito mais rápidas e geralmente com um pico de calor gerado inferior ao de reações similares com VAc. Características diferentes também foram observadas com relação ao acúmulo de polímero sobre as partes internas do reator. A aderência do PS foi menor e mais homogênea, porém a limpeza do reator ficou mais complicada.

A temperatura de transição vítrea do PS é maior que a do PVAc e as partículas de PS são usualmente mais estáveis, diminuindo assim a possibilidade de coalescência do meio reacional. Com relação aos monômeros a solubilidade em água também é muito distinta, sendo que o VAc é muito mais solúvel. Para o Sty o número médio de radicais por partícula é igual a 0,5 na maior parte do tempo enquanto que, para o VAc é menor que 0,1 e depende ainda do tamanho das partículas.

Os problemas encontrados a respeito da vaporização do monômero foram reduzidos com o uso do Sty, pois a temperatura de ebulição do Sty (146 °C) é mais elevada que a do VAc (73 °C). Na prática percebeu-se que a evaporação e o arraste devido à vazão de nitrogênio foram praticamente desprezíveis nas polimerizações em batelada. Diante disso e da possibilidade de se realizar reações com alto teor de sólidos nas quais o U_r A_r não poderia ser mantido constante, optou-se por analisar o efeito da alimentação contínua do reator ainda que esta fosse realizada apenas por um determinado período de tempo.

A Figura 76 mostra o aumento da massa reagente durante as reações R24 e R25. A alimentação do reator foi efetuada com o auxílio de uma bureta de 100 mL com uma vazão de alimentação de aproximadamente 0,5 g/s realizada por 38 min. As reações R24 e R25 foram realizadas em modo isoperibólico (T_{cs} constante), com teor de sólidos de 0,48 a 70 °C e em alta e baixa vazão na camisa, respectivamente.

Como a alimentação foi realizada a temperatura ambiente foi necessário considerar o calor introduzido pela alimentação. Na Figura

77 a primeira linha tracejada indica quando a alimentação foi iniciada e a segunda o final deste período. O valor de Q_{alim} é representativo porque a massa alimentada equivale a duplicar a quantidade de monômero presente no reator.

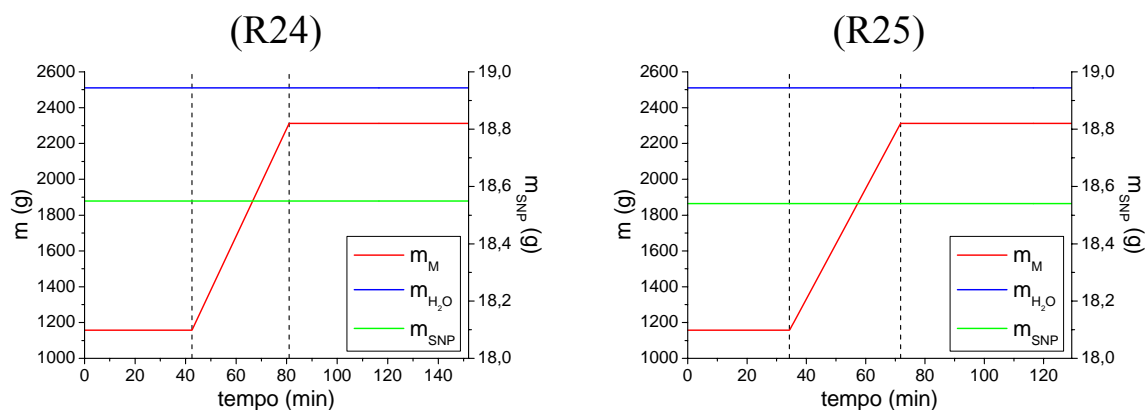


Figura 76 - Massa dos reagentes nas reações R24 e R25.

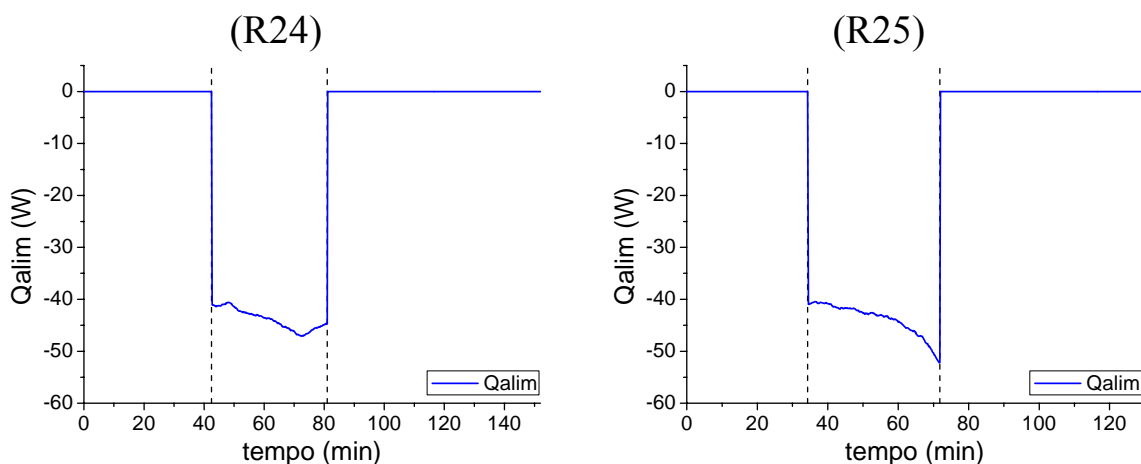


Figura 77 - Calor introduzido devido à alimentação do reator (Q_{alim}) nas reações R24 e R25.

Foram realizadas também polimerizações em emulsão em batelada de Sty com teores de sólidos de 0,3 (reações R21 e R22) e 0,27 (reação R23) a 80 °C. As reações R21 e R22 foram realizadas em modo isotérmico em alta e baixa vazão na camisa, respectivamente. A reação R23 foi realizada em modo isoperibólico e com uma alta vazão de fluido refrigerante na camisa.

Na Figura 78(R21) é possível identificar a perturbação causada pela alimentação da solução contendo o iniciador com temperatura de 44 °C. Perturbações desta ordem de grandeza dificultam a estimativa da conversão por causa dos diversos cruzamentos, em um curto intervalo de tempo, entre T_r e T_c . Isso é suficiente para impedir o uso de diversas técnicas que utilizam observadores de estado para a estimativa da conversão, nas quais a condição de observabilidade exige que $T_r \neq T_c$ (BenAmor et al., 2002, Krämer et al., 2003; Krämer e Gesthuisen, 2005).

Nos intervalos em que T_r é menor que T_c , independentemente se o modo de operação é isotérmico ou isoperibólico, para o cálculo do calor gerado a camisa está aquecendo o reator e Q_r é igual a zero. O tempo entre o final da reação em batelada e o início da alimentação nas reações R24 e R25 foi muito curto, no entanto, nota-se pela evolução das temperaturas que Q_r chegou à zero entre estes dois processos.

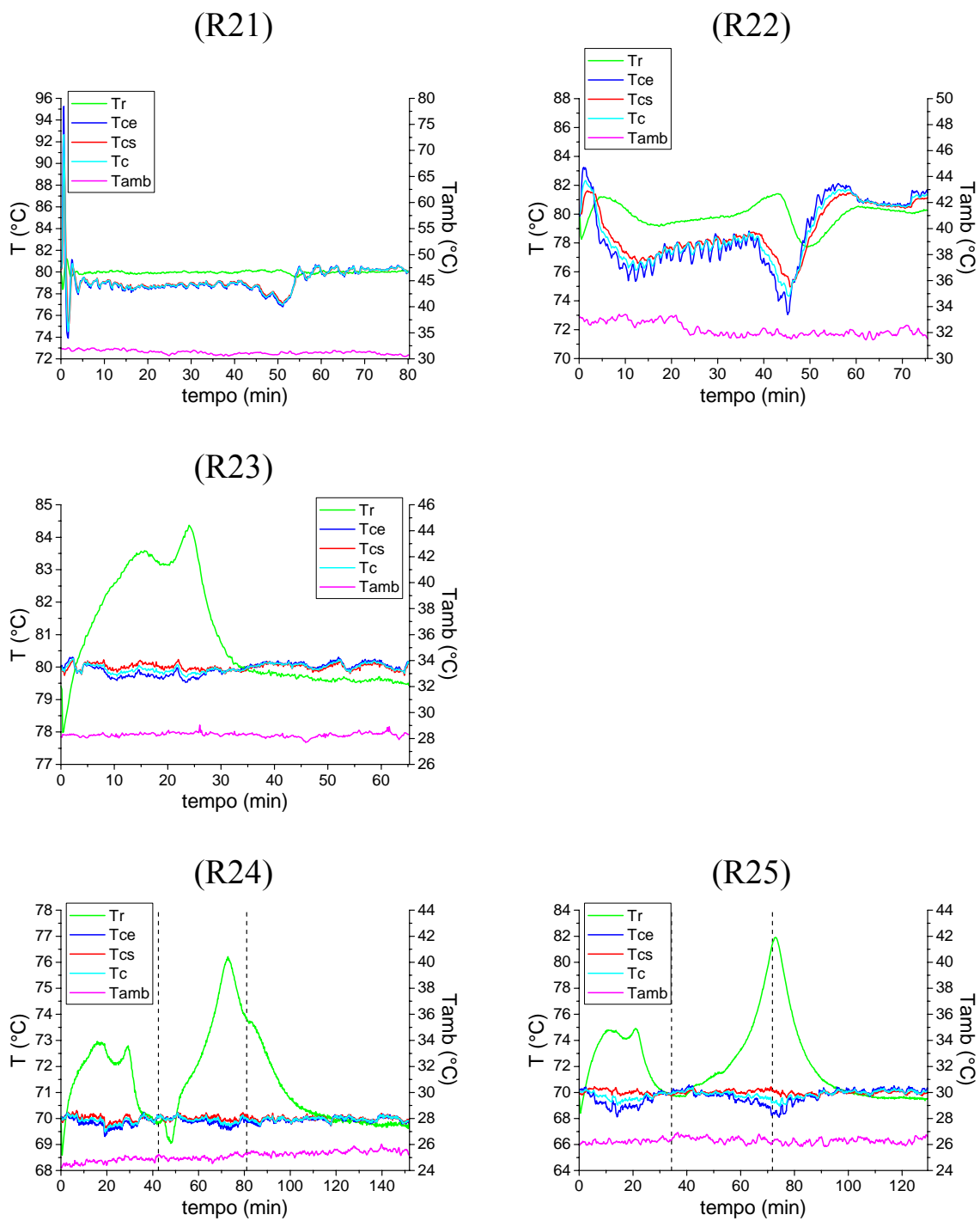


Figura 78 - Evolução das temperaturas nas reações R21 - R25.

Na Figura 79 nota-se que a vazão na camisa se manteve estável da mesma forma como foi obtido nas reações com VAc. O efeito do aumento na temperatura de reação, em comparação com as polimerizações de VAc, pode ser identificado pela maior abertura da válvula do vapor e pela menor abertura da válvula da água fria. O valor do acelerador nas reações realizadas em alta vazão (R21, R23, R24) foi 8 e nas realizadas em baixa vazão foi igual a 2 na R22 e igual a 4 na R25. Percebe-se que em modo isotérmico a variação de 8 para 2 (R21 e R22, respectivamente) de acordo com a vazão, é facilmente perceptível, enquanto que em modo isoperibólico a variação de 8 para 4 (R24 e R25, respectivamente) praticamente não produz diferença nas ações de controle.

Na Figura 80 (R24) percebe-se a existência de dois picos bastante finos na I_{ag} que chegaram a alcançar 1 A. Eles não estão ligados a reação e sim a uma oscilação da rede elétrica causada pela partida de um motor alheio ao processo em questão. Esta situação mostra que a medição da I_{ag} pode ser influenciada por fatores externos. Por este motivo e por causa do fator de potência, seria interessante medir a potência consumida, utilizando um wattímetro. A evolução da I_{ag} mostrada na Figura 80 comprova que em nenhuma das reações houve a formação de coágulos.

Novamente, nota-se pela Figura 81 que a realização de reações em baixa vazão (R22 e R25) representa o pior caso para a aplicação da técnica Es-Tcs.

Na Figura 82 observa-se uma considerável elevação no valor das perdas de calor, especialmente no início das reações.

Conforme a aplicação da técnica Ot-grav mostrada na Figura 83, nas reações em batelada houve uma grande diferença entre os valores do $U_{ri} A_{ri}$ e do $U_{rf} A_{rf}$. Nas reações em semicontínuo o $U_r A_r$ variou expressivamente ao longo da operação, em virtude da modificação do volume e da composição do meio. Isso pode justificar o aumento do $U_r A_r$ no início da alimentação e depois sua progressiva redução. Nas reações R24 e R25 a variação da área A_r entre o início e o final das reações, devido à retirada de amostras e à contração volumétrica, foi perceptível a olho nu. Apesar disso, as variações abruptas do $U_r A_r$ nem sempre podem ser explicadas fisicamente, pois a estimativa deste coeficiente pode englobar outras variações ou variáveis que não foram consideradas pelo modelo.

Pela Figura 84 percebe-se que nas reações R21 - R25 a técnica Es-Tcs apresenta um desvio considerável no início das reações em relação à estimativa do calor gerado dada por Ot-grav e Es-grav.

Possivelmente porque não foi possível estimar Q_{pc} corretamente. Esta falta de sensibilidade origina o erro observado na Figura 85 na estimativa da conversão utilizando Es-Tcs.

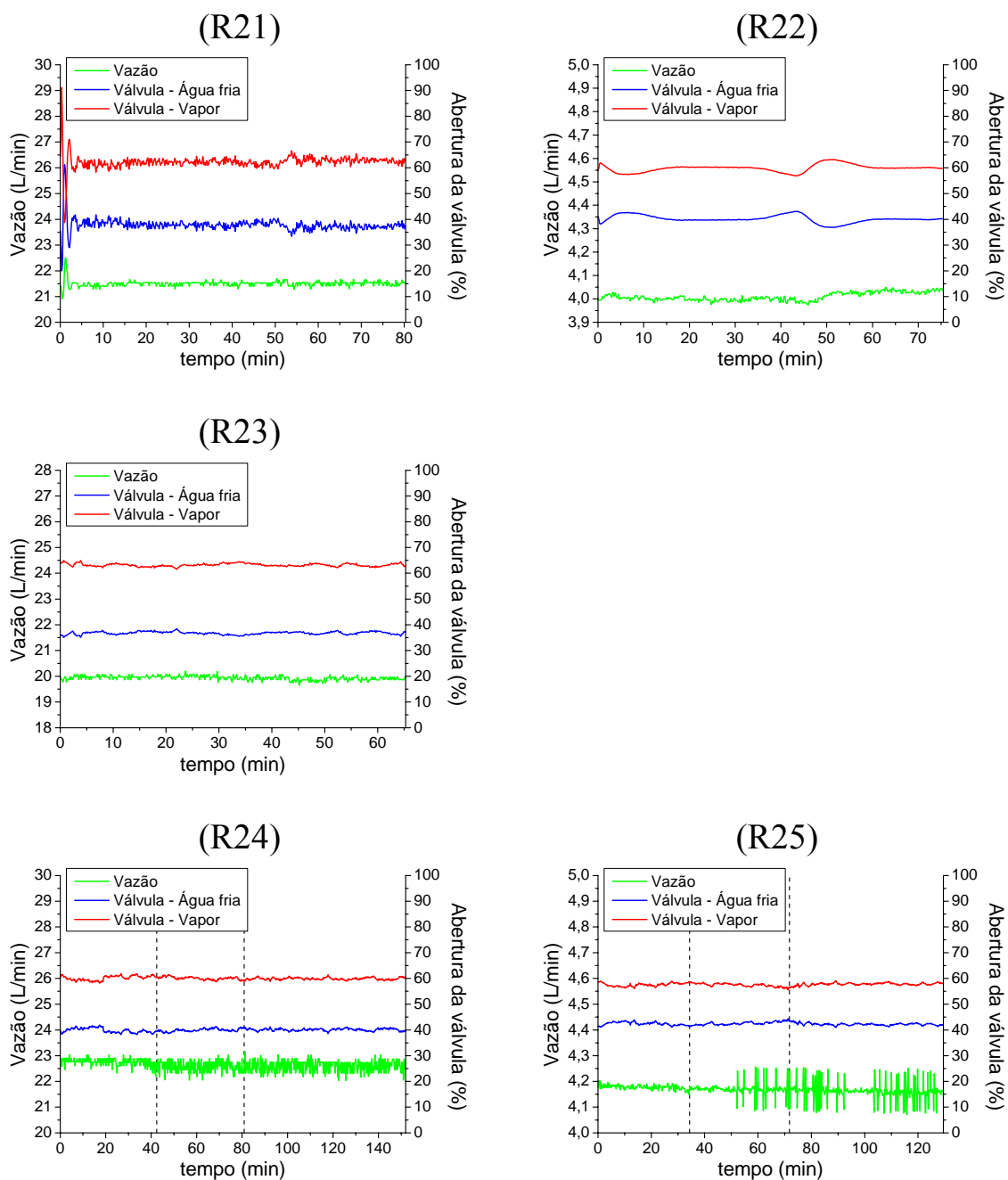


Figura 79 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R21 - R25.

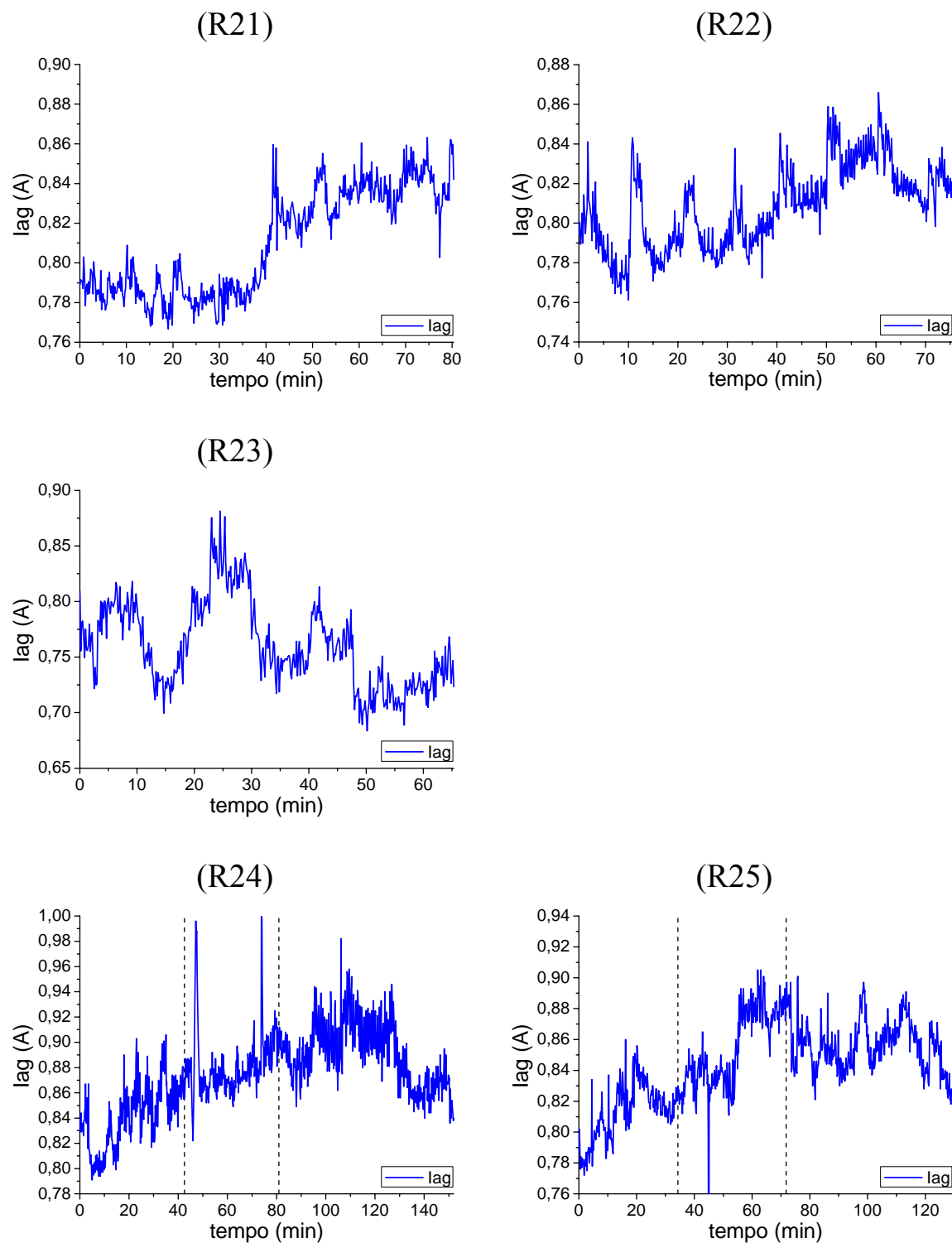


Figura 80 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R21 - R25.

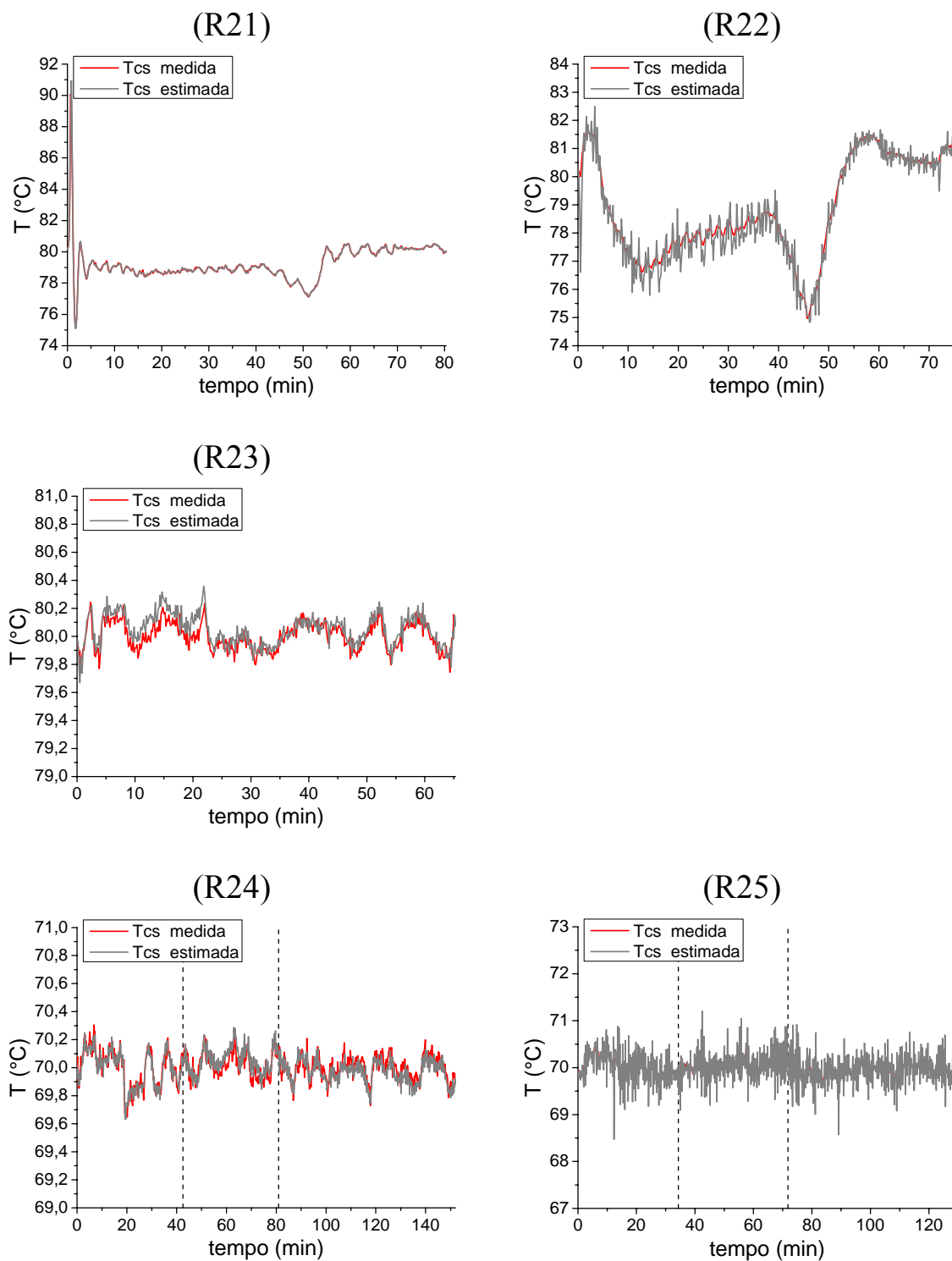


Figura 81 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R21 - R25.

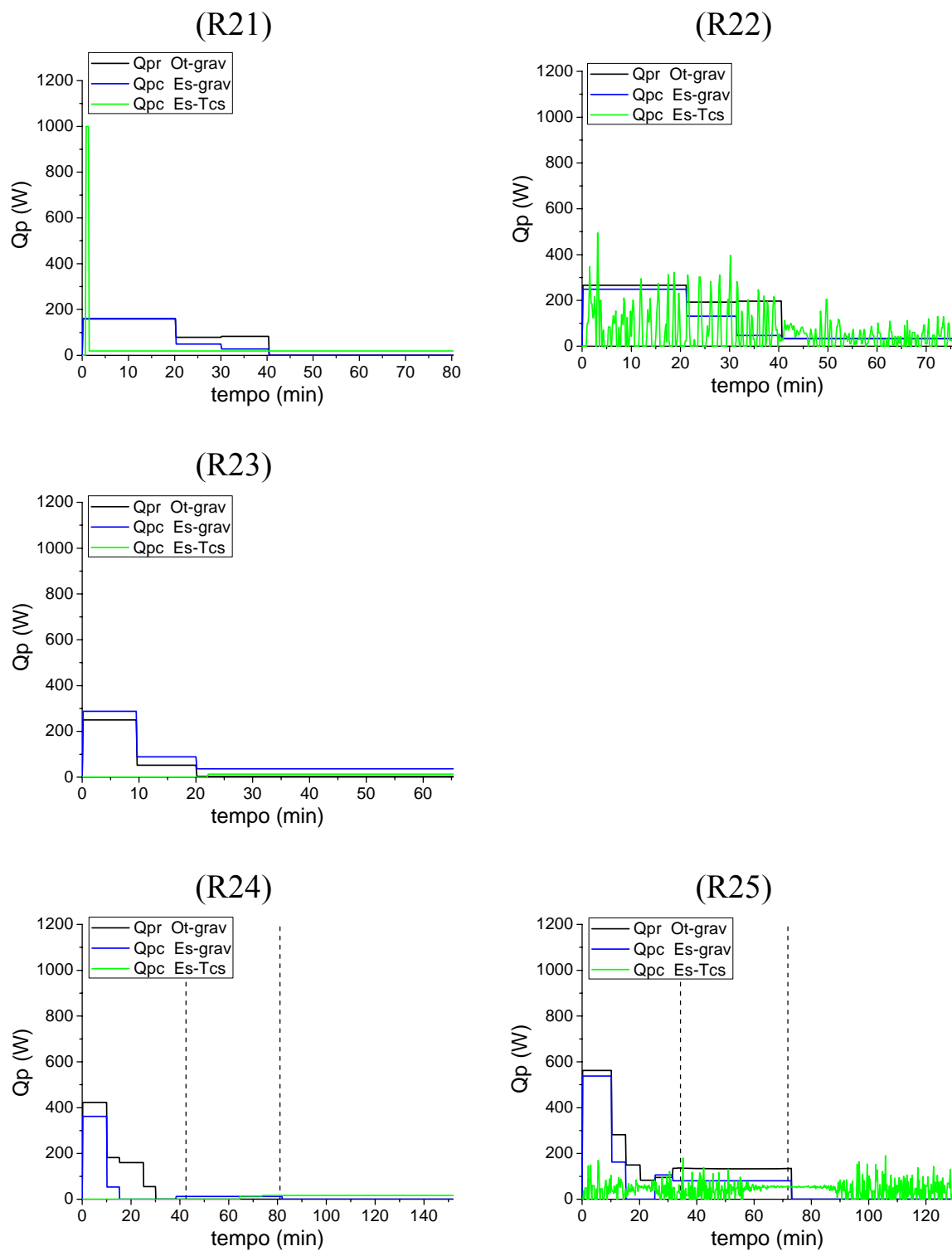


Figura 82 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R21 - R25.

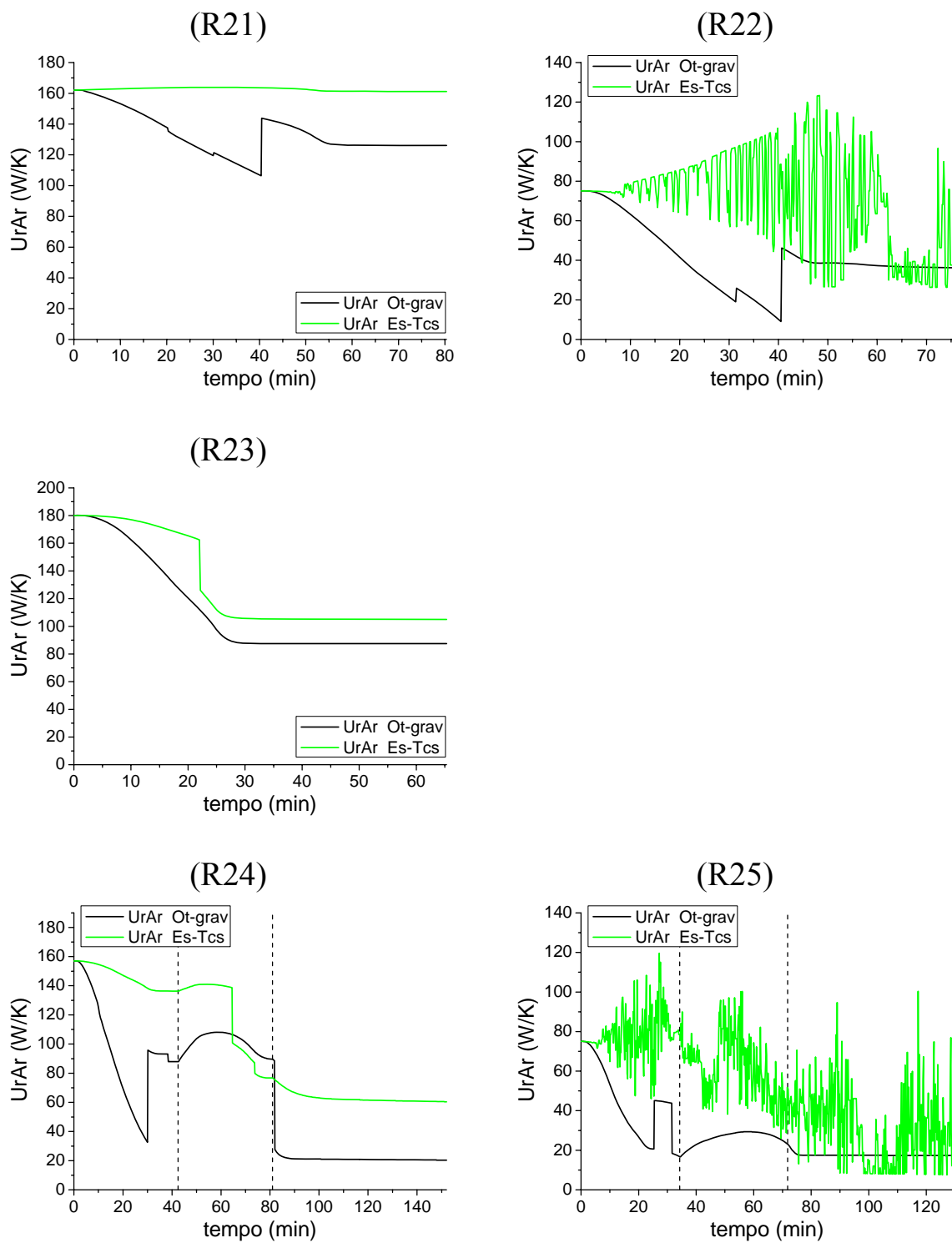


Figura 83 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R21 - R25.

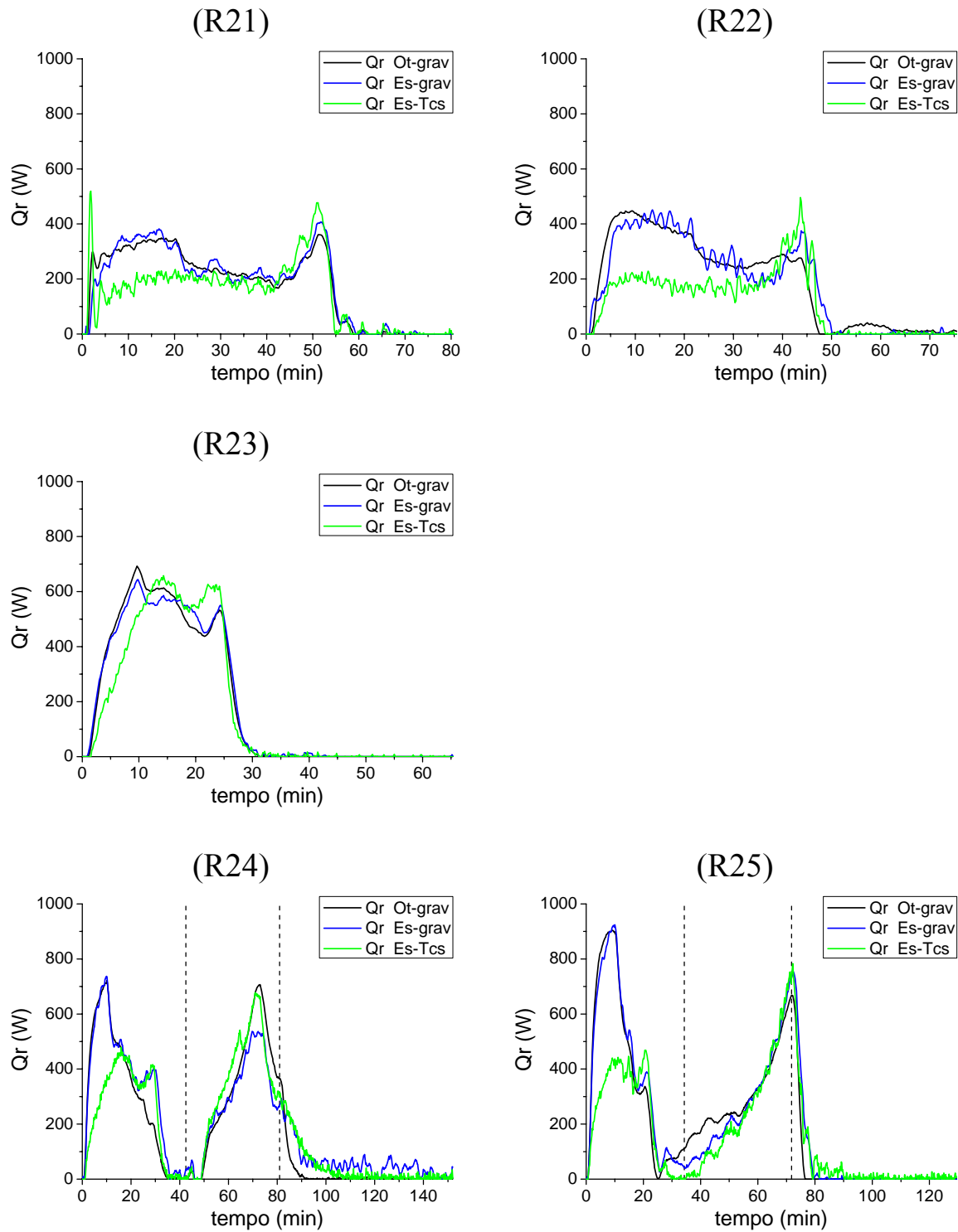


Figura 84 - Calor gerado (Q_r) nas reações R21 - R25.

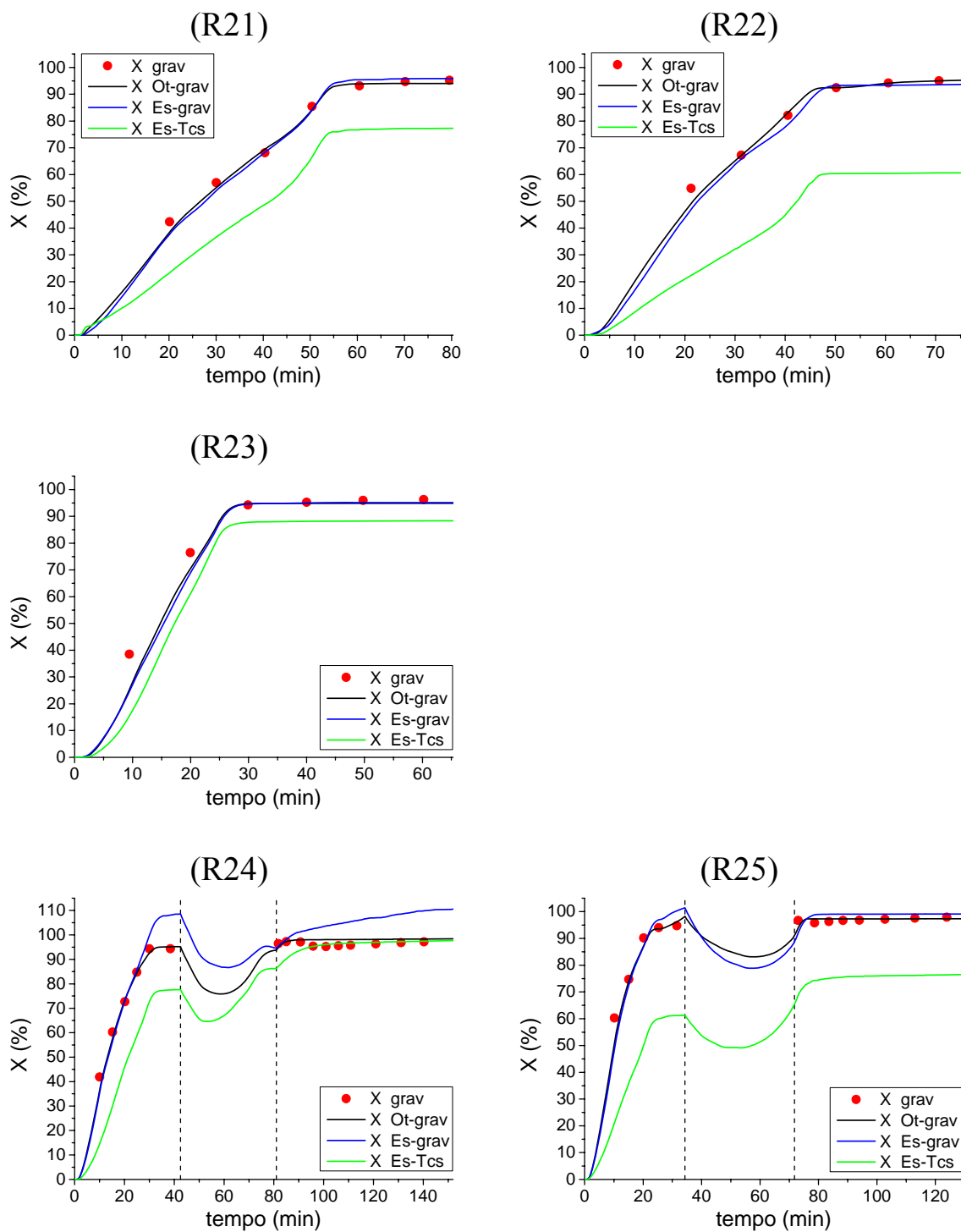


Figura 85 - Conversão (X) nas reações R21 - R25.

As Figuras 86 e 87 evidenciam de que forma o usuário pode acompanhar em tempo real o comportamento dinâmico da vazão de fluido refrigerante na camisa e a evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação, respectivamente. Uma grande quantidade de informações sobre o andamento do processo pode ser retirada a partir do supervisor, visto que todas as variáveis de interesse são monitoradas.

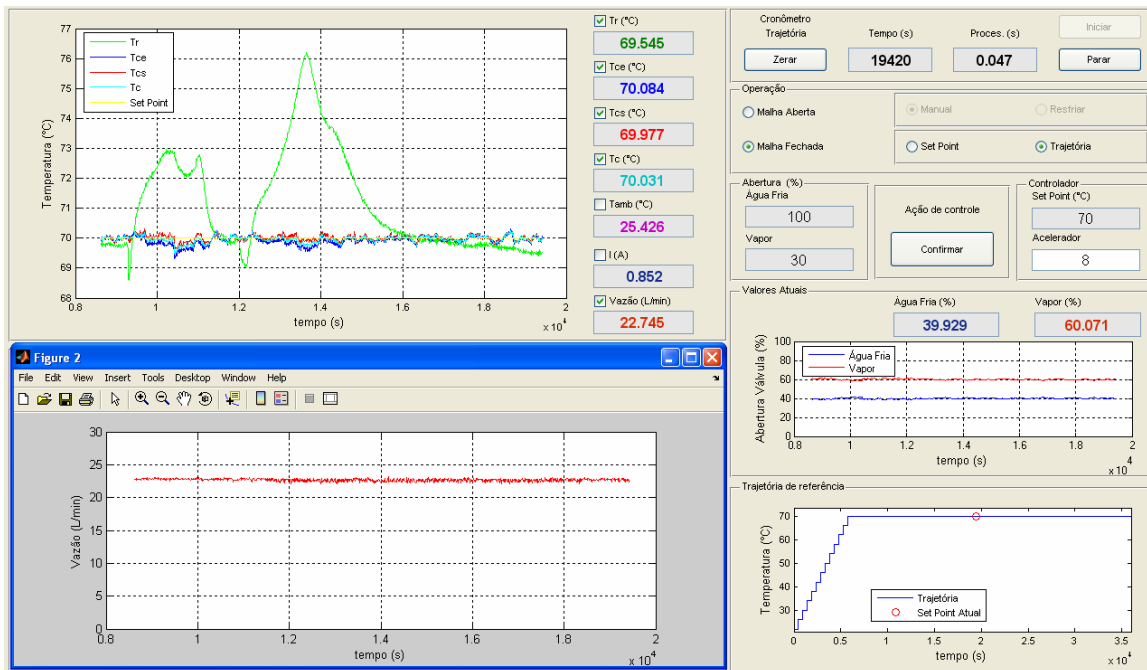


Figura 86 - Monitoramento da reação R24 via AquIDtool CaloriMetry.

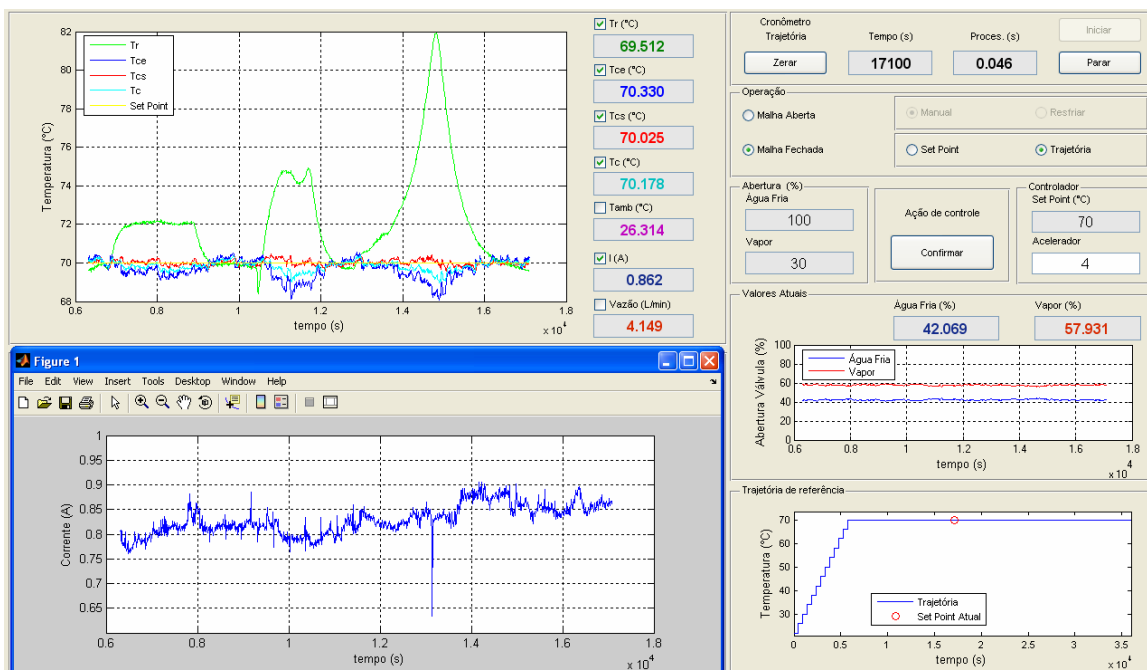


Figura 87 - Monitoramento da reação R25 via AquIDtool CaloriMetry.

A Figura 88 mostra o acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r) após o término da reação R24 e a Figura 89 mostra o agitador após o término da reação R25. Nota-se pelas Figuras 90 e 91 que nestas reações com Sty a variação do U_r A_r deve-se principalmente ao teor de sólidos, já que a incrustação de polímero pode ser considerada moderada comparando-se com polimerizações em emulsão de VAc.

(R24)



Figura 88 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r) após a retirada do látex, na reação R24.

(R25)



Figura 89 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex na reação R25.



Figura 90 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r), após uma lavagem com água, na reação R24.



Figura 91 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex, após uma lavagem com água, na reação R25.

4.5.6. Calorimetria em linha

A realização de simulações *off-line* utilizando técnicas de estimação de estados ou de otimização já previamente definidas é extremamente simples se comparado ao desafio de se implementar estas mesmas técnicas em tempo real. Entre as dificuldades estão a preocupação com o tempo de processamento do aplicativo, a obrigação da manipulação correta dos índices das variáveis envolvidas e principalmente como evitar erros de operação ou de cálculo com a reação em curso. É importante frisar também, que para a aplicação em linha não se pode utilizar qualquer técnica baseada em dados gravimétricos.

Após a validação da técnica Es-Tcs faltava tornar a estimativa da conversão disponível em tempo real. As reações R26 e R27 cumpriram com este objetivo e os resultados foram bastante satisfatórios.

As Figuras 92 - 94 mostram as telas obtidas como resultado do monitoramento em linha da reação R26, utilizando a técnica Es-Tcs. Trata-se de uma homopolimerização em emulsão de Sty com teor de sólidos de 0,27, realizada em modo isoperibólico com uma alta vazão na camisa. A solução contendo o iniciador foi aquecida antes da sua alimentação até a temperatura de reação (80 °C). O valor do acelerador foi 8.

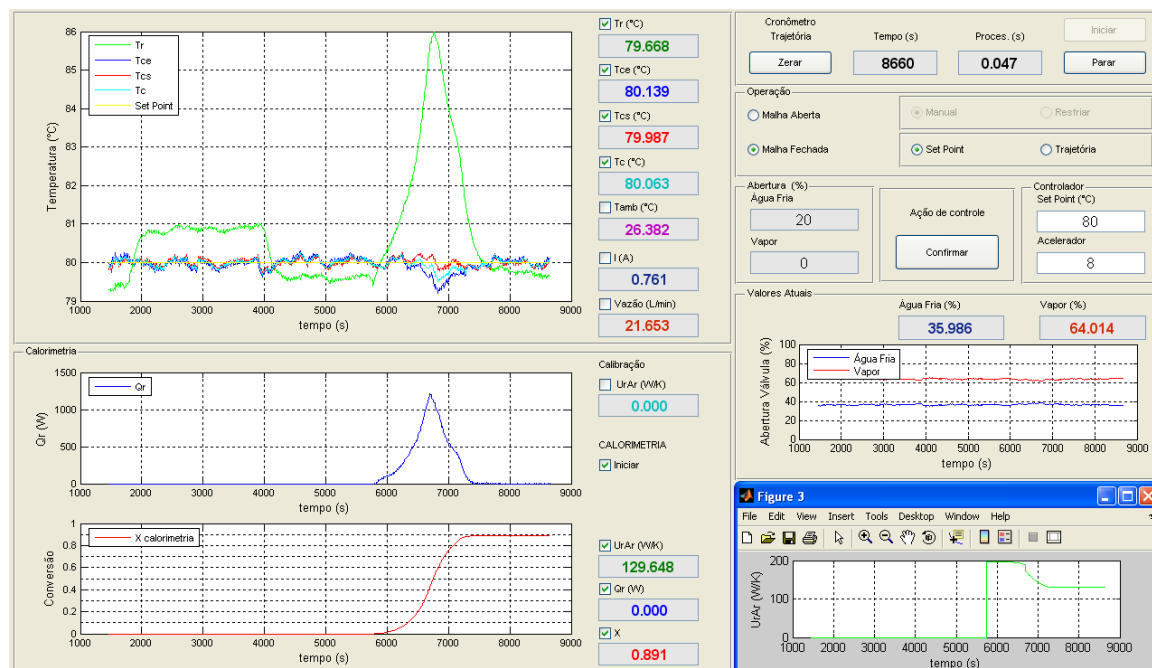


Figura 92 - Monitoramento da reação R26 via Aquidtool CaloriMetry - coeficiente $U_r A_r$.

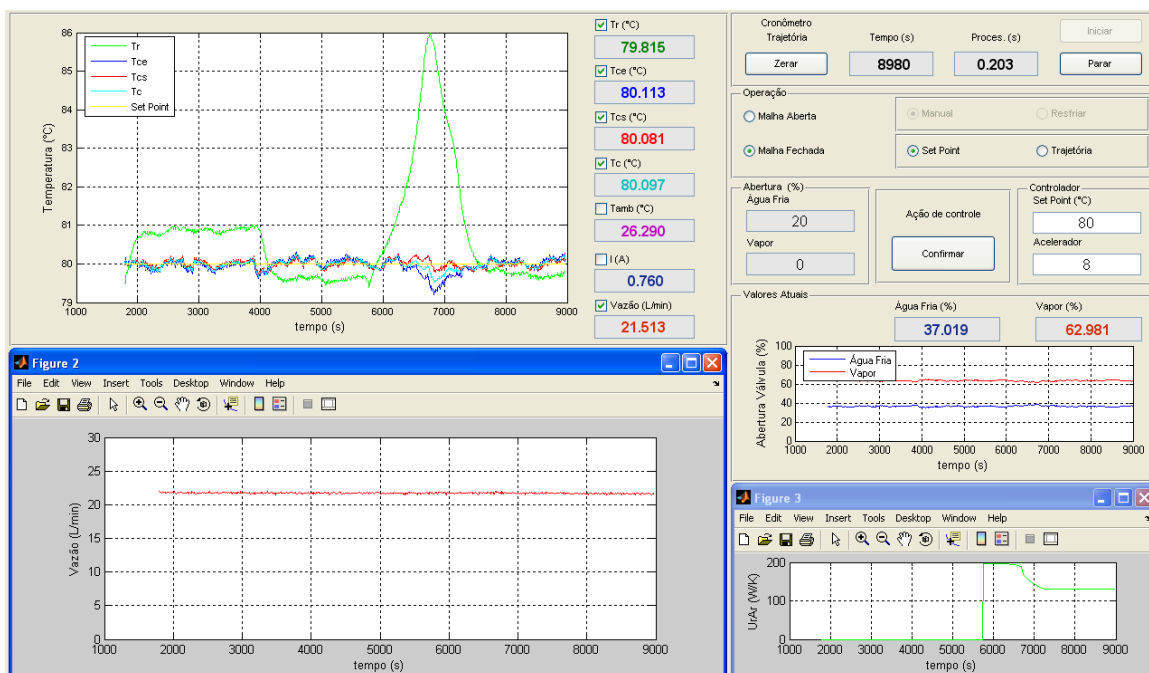


Figura 93 - Monitoramento da reação R26 via AquIDtool CaloriMetry - vazão na camisa.

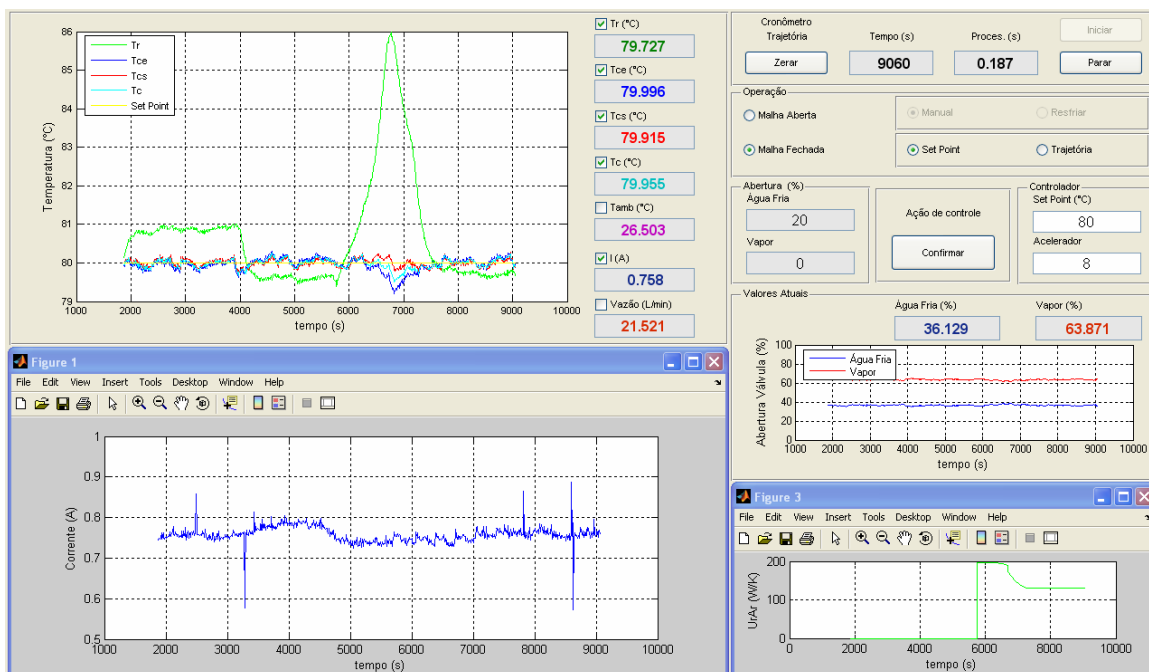


Figura 94 - Monitoramento da reação R26 via AquIDtool CaloriMetry - corrente I_{ag} .

As Figuras 95 - 97 mostram quadro a quadro a evolução do $U_r A_r$, obtida como resultado do monitoramento em linha da reação R27, utilizando a técnica Es-Tcs. A R27 foi uma homopolimerização em emulsão de VAc com teor de sólidos de 0,3, realizada em modo isotérmico com uma alta vazão na camisa. A solução contendo o

iniciador foi aquecida antes da sua alimentação até a temperatura de reação (50 °C). O valor do acelerador foi 8.

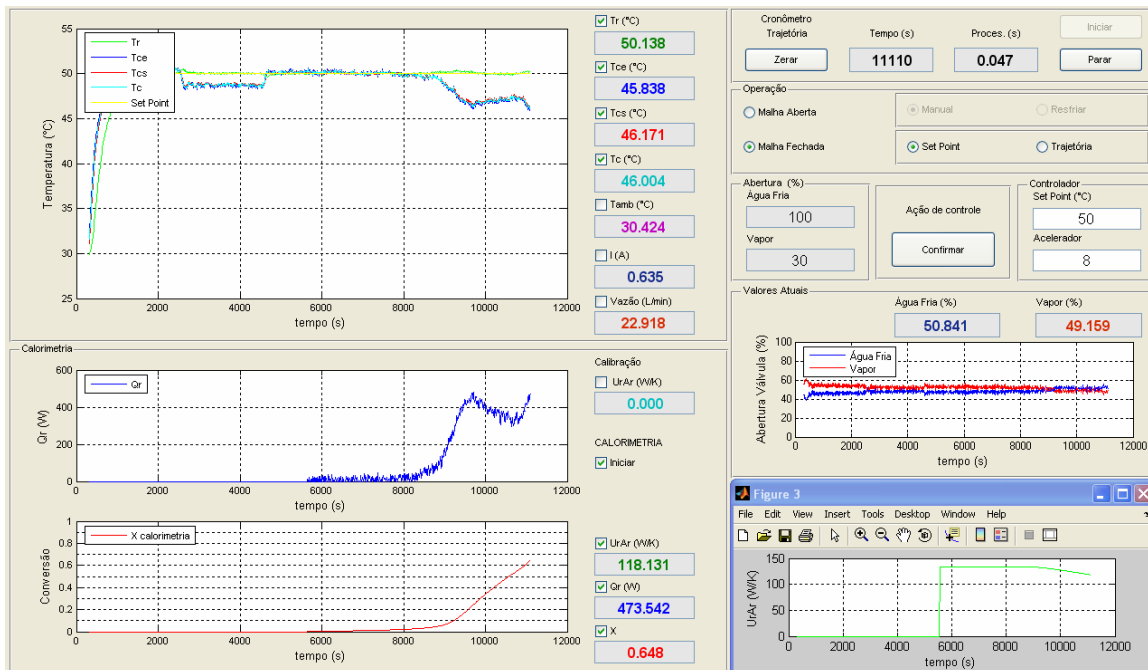


Figura 95 - Monitoramento da reação R27 via Aquidtool CaloriMetry - parte 1.



Figura 96 - Monitoramento da reação R27 via Aquidtool CaloriMetry - parte 2.

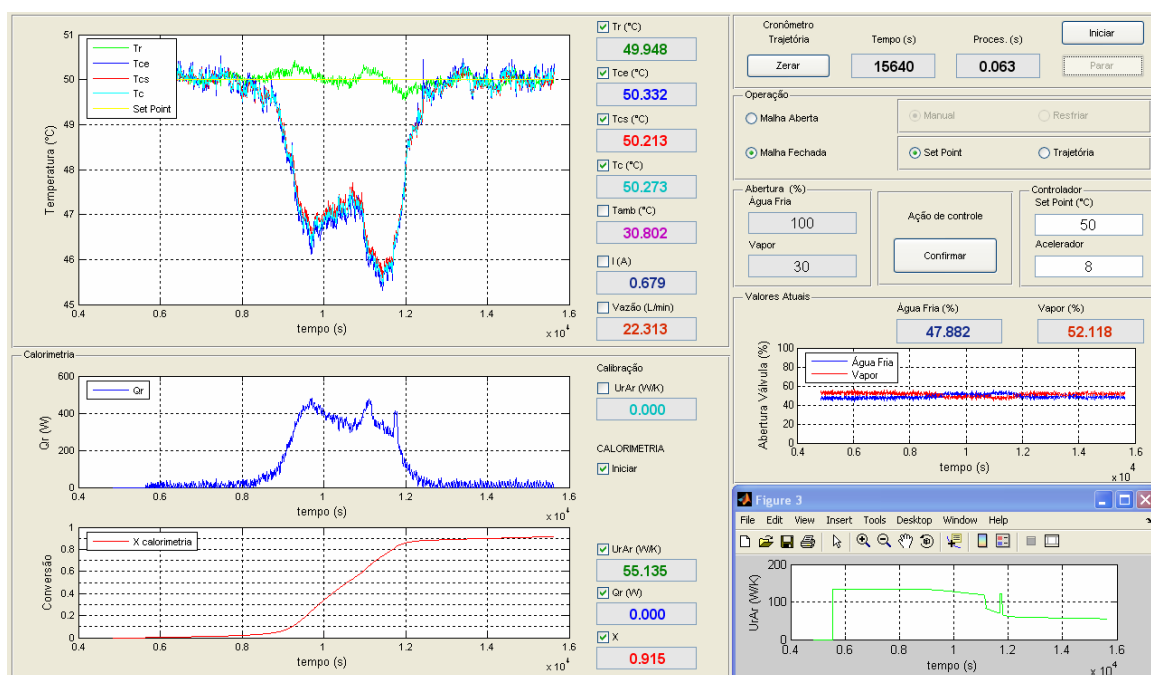


Figura 97 - Monitoramento da reação R27 via AquidTool CaloriMetry - parte 3.

Comparando-se as Figuras 98 e 99, que se referem a R27, com as Figuras 90 e 91 que mostram o acúmulo de polímero sobre as partes internas do reator, após o término de reações com teor de sólidos de 0,48 (R24 e R25, respectivamente), nota-se que apesar da grande diferença entre os teores de sólidos a incrustação de polímero dentro do reator é praticamente a mesma. Isso demonstra duas coisas: a importância do desenvolvimento de formulações com boa estabilidade e que a produção de diferentes látexes interfere na distribuição de temperatura.

(R27)



Figura 98 - Acúmulo de polímero sobre a haste do sensor de temperatura do reator (T_r), após uma lavagem com água, na reação R27.

(R27)



Figura 99 - Acúmulo de polímero sobre as partes que estavam em contato com o látex, após uma lavagem com água, na reação R27.

Para confirmar a qualidade da estimativa da conversão obtida em tempo real, os resultados do emprego de outras técnicas também são mostrados nas Figuras 100 - 107.

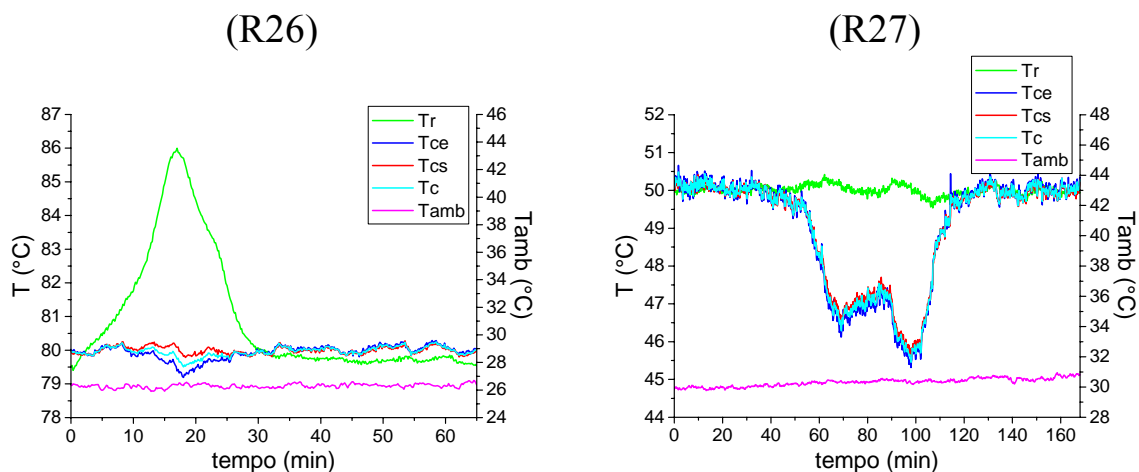


Figura 100 - Evolução das temperaturas nas reações R26 e R27.

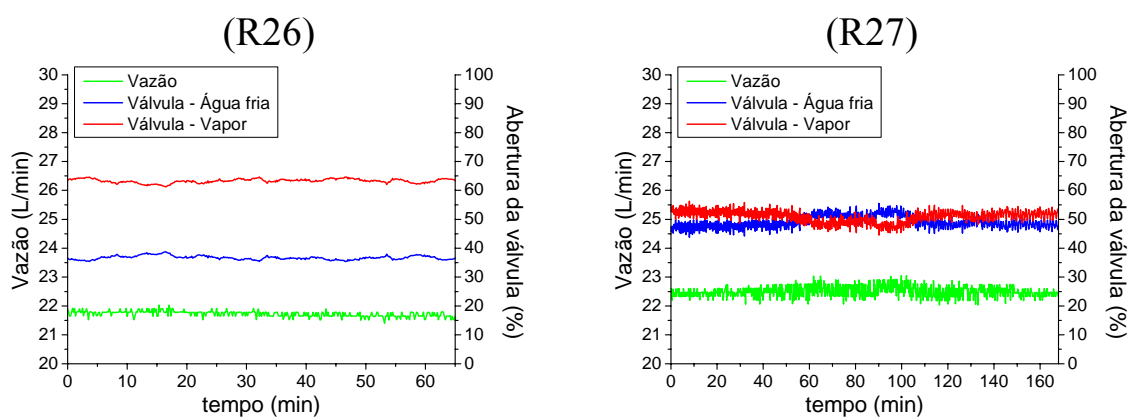


Figura 101 - Evolução da vazão de fluido refrigerante na camisa e das ações tomadas pelo controle de temperatura nas reações R26 e R27.

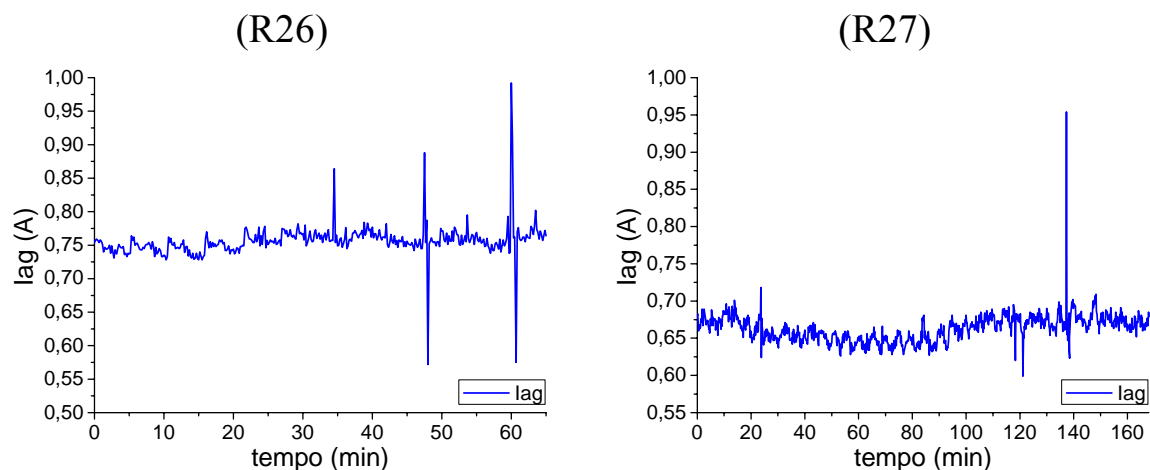


Figura 102 - Evolução da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação (I_{ag}) nas reações R26 e R27.

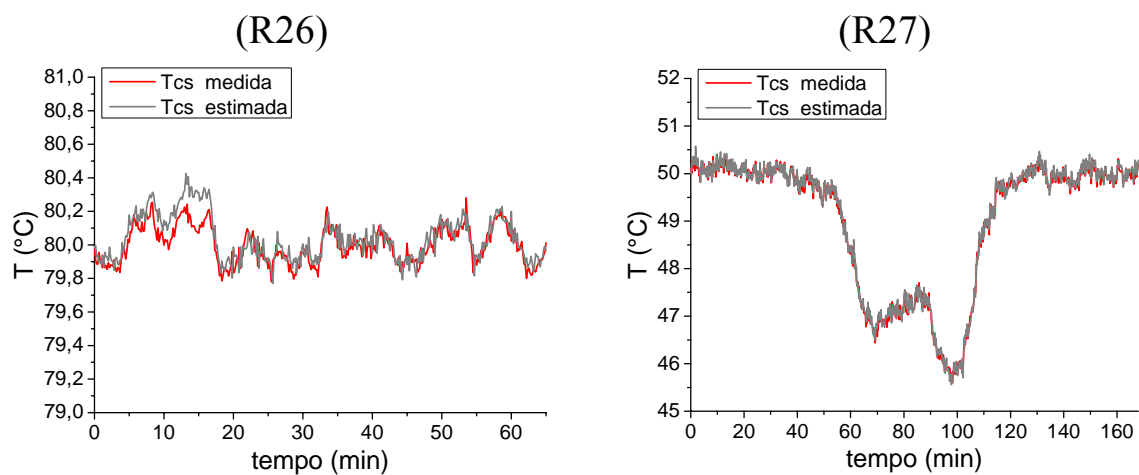


Figura 103 - Temperatura da saída da camisa (T_{cs}) medida e estimada através do balanço de energia da camisa nas reações R26 e R27.

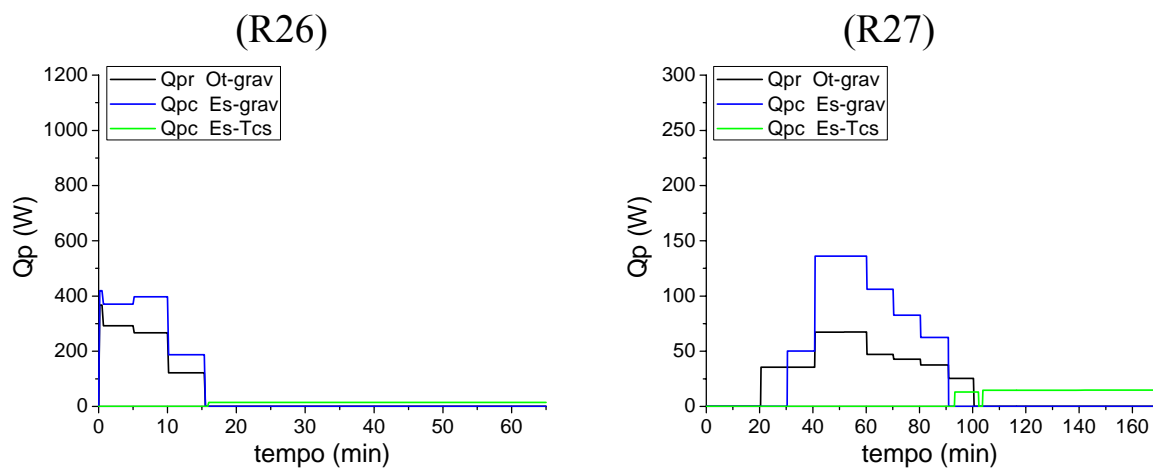


Figura 104 - Calor perdido pelo meio reacional para o ambiente (Q_{pr}) e calor perdido pela camisa para o ambiente (Q_{pc}) nas reações R26 e R27.

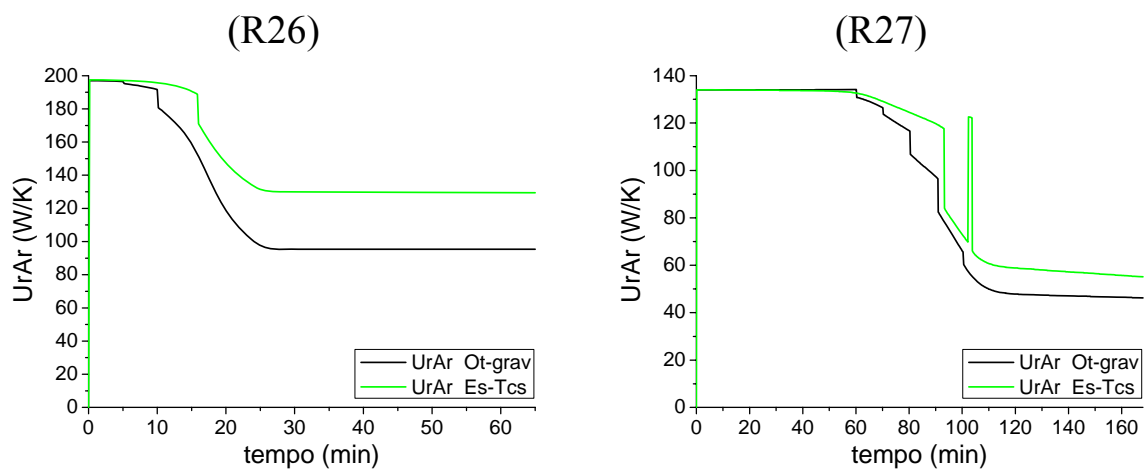


Figura 105 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa ($U_r A_r$) nas reações R26 e R27.

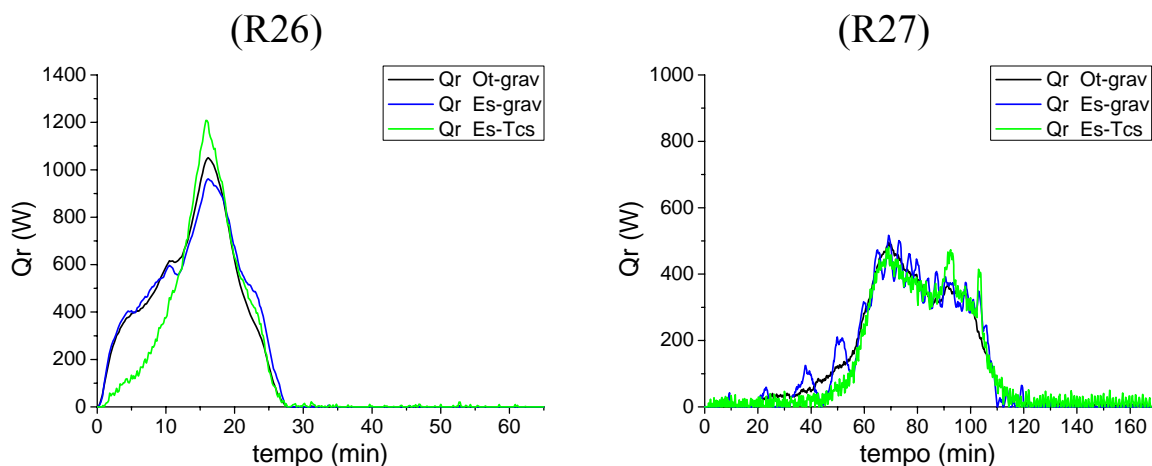


Figura 106 - Calor gerado (Q_r) nas reações R26 e R27.

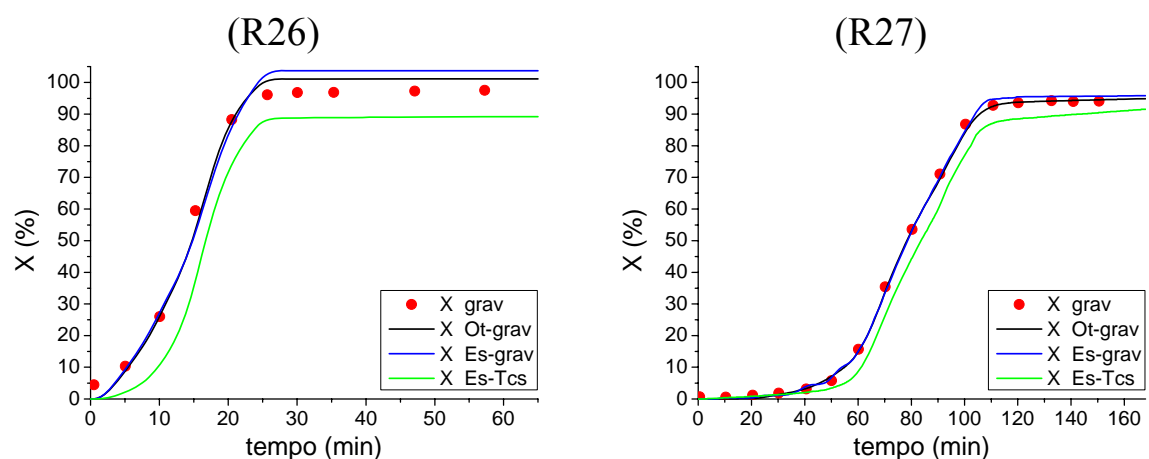


Figura 107 - Conversão (X) nas reações R26 e R27.

Cabe aqui ressaltar o aspecto inovador da técnica Es-Tcs. Diferentemente da calorimetria em cascata e da calorimetria de temperatura oscilatória, não é necessário um grande esforço matemático nem a imposição de oscilações de temperatura. A única dificuldade para a aplicação da técnica Es-Tcs é a determinação correta do $U_{ri} A_{ri}$. Não é imprescindível o uso de observadores de estado, já que o que foi utilizado (Equação 22 - observador de Q_r) pode ser substituído por um filtro digital, embora não existam grandes restrições com relação ao uso deste observador, que é de fácil implementação. Acima de tudo, a técnica Es-Tcs é aplicável em tempo real e permite a estimativa da conversão com um comportamento dinâmico variável de $U_r A_r$.

A partir da comparação da técnica Es-Tcs com a Ot-grav (calorimetria adaptativa) pode-se constatar o grande potencial da metodologia apresentada neste trabalho. Os dados gravimétricos

utilizados por Ot-grav para a estimativa da conversão coincidem com o exato momento em que foi efetuada a coleta da amostra. É como se o operador tivesse uma resposta instantânea da análise do meio reacional. Além disso, o número de amostras utilizadas para a determinação da conversão por gravimetria e para a atualização do $U_r A_r$ e do Q_{pr} foi tão grande que foi possível reconstruir todos os estados desconhecidos, das curvas de calor gerado e de conversão, de uma forma bastante satisfatória. Resumidamente, o que se observa é que a comparação com Ot-grav corresponde a exigir de Es-Tcs a resposta ideal, em que a conversão estimada deve ter valor igual ao da conversão obtida experimentalmente. Lembrando que Es-Tcs não possui nenhum tipo de realimentação para a correção do erro de estimativa.

Uma pequena observação pode ser feita com relação à definição de Es-Tcs. A partir do momento em que as medidas de temperatura do reator, da camisa (entrada e saída) e da vazão de fluido refrigerante estavam disponíveis em tempo real, procurou-se trabalhar com estas informações de forma simples e direta. O conceito empregado em calorimetria adaptativa para a minimização da função objetivo, utilizando-se apenas alguns dados atrasados, possibilitou a implementação em tempo real da técnica Es-Tcs.

Outro ponto importante foi o estudo realizado sobre o acoplamento entre a calorimetria de fluxo de calor e a de balanço de calor. Analisou-se o problema de otimização de forma que as variáveis a serem estimadas possuíssem significado físico e que a abrangência do modelo fosse a maior possível, sem comprometer a estimativa da conversão. Deste modo, a atenção não estava voltada para o cálculo da derivada nos termos de acúmulo dos balanços de energia e sim sobre a avaliação da função objetivo. Algumas opções foram analisadas: função objetivo formada por T_r medida e estimada, neste caso, não se alcançou resultados melhores do que os obtidos mantendo-se o $U_r A_r$ constante (UA-cst). Como segunda opção, buscou-se a minimização da diferença entre os valores estimados e medidos de T_r e T_{cs} , simultaneamente. Nesta situação não se observou um aumento na robustez da estimativa do $U_r A_r$, com relação ao caso em que a função objetivo era formada apenas por T_{cs} medida e estimada. Contudo, a melhor opção foi estimar T_{cs} a partir do balanço de energia da camisa e utilizá-la na função objetivo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Todos os objetivos traçados na concepção do aplicativo AquiDtool CaloriMetry foram atingidos. A facilidade de manuseio, mesmo por usuários desconhecedores de calorimetria, a capacidade de efetuar o controle de temperatura do reator e de estimar a conversão de polimerizações em tempo real o tornaram uma ferramenta poderosa para o monitoramento de processos similares ao apresentado.

O sistema empregado para a medição da vazão de fluido refrigerante que circula no interior da camisa forneceu medidas confiáveis da vazão e foi crucial para o entendimento do funcionamento do processo. A medição da vazão permitiu correlacionar às ações tomadas pelo controle de temperatura com os dados calorimétricos obtidos. Possibilitou o uso do balanço de energia da camisa e a determinação do limite de estabilidade do controle de temperatura devido à presença de perturbações.

O uso da medição da corrente elétrica alternada que percorre o circuito do sistema de agitação para inferir mudanças no meio reacional, como a presença de coágulos é especialmente interessante porque as medidas não afetam a reação, apresentam um baixo custo para sua implementação, são rápidas e contínuas e podem ser facilmente interpretadas. A medição desta variável permitiu o término das reações em segurança, sem danos ao reator, o que contribuiu fortemente para a validação da I_{ag} como ferramenta no desenvolvimento de novos produtos.

A “calorimetria adaptativa (Ot-grav)”, forneceu uma excelente predição da conversão e demonstrou robustez com relação a variações nas condições de operação do processo e também de alterações na formulação da reação. Isto quer dizer que, as equações empíricas utilizadas para representar U_r , A_r e Q_{pr} produziram resultados com significado físico e de boa qualidade. No entanto, a aplicação desta técnica em tempo real é inviável, pois ela depende da retirada de amostras do meio reacional e de sua rápida análise para a inserção do valor experimental da conversão no problema de otimização. Deve-se mencionar também a dependência com relação ao valor do U_{ri} , A_{ri} . Por ser esta técnica bem discutida na literatura, ela serviu apenas como referência para a identificação do comportamento dinâmico do U_r , A_r e do Q_{pr} . Pode-se dizer então que a inclusão de valores experimentais da conversão desqualifica esta técnica calorimétrica como método para a

estimativa da conversão, uma vez que a conversão estimada é utilizada somente para determinar os estados não identificados pela técnica gravimétrica.

A “calorimetria adaptativa sem o modelo do $U_r A_r$ (Es-grav)” ainda depende da coleta de amostras do meio reacional e somente produz estimativas satisfatórias da conversão se as perdas de calor forem identificáveis. No entanto, ela não requer o conhecimento prévio da dependência do $U_r A_r$ com o teor de sólidos do látex e permite um maior entendimento sobre a dinâmica da camisa de refrigeração. A utilização do balanço de energia da camisa na estimativa da conversão não é tão comum porque exige cautela do operador no sentido de efetuar medidas corretas das temperaturas e da vazão na camisa. Uma vez que isso seja feito, o uso desta técnica permite que boas estimativas da conversão sejam obtidas, mesmo nos casos em que diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa seja praticamente desprezível.

Para cumprir com o objetivo geral deste trabalho, de tornar a estimativa da conversão em linha, sem a retirada de amostras e assumindo um comportamento variável de $U_r A_r$, desenvolveu-se a metodologia “Es-Tcs (combinação entre calorimetria de fluxo de calor e de balanço de calor: monitoramento sem a coleta de amostras)”. Nesta abordagem a função objetivo é formada pela T_{cs} medida e estimada e não mais pela conversão experimental e estimada. Pode-se dizer que esta nova técnica, desenvolvida e implementada neste trabalho, desempenha bem o seu papel enquanto método de estimação de variáveis através da calorimetria, pois uma boa concordância entre os valores experimentais e estimados da conversão foi observada na maioria dos casos estudados. Melhores resultados foram obtidos trabalhando-se com uma alta vazão de fluido refrigerante na camisa. Apesar da perda do significado físico na estimativa do Q_{pc} e do $U_r A_r$ em algumas polimerizações realizadas em baixa vazão, bons resultados foram obtidos com relação ao calor gerado e a conversão. Isto indica que o uso do balanço de energia da camisa é viável e pode ser aplicado para um intervalo bastante grande de valores de vazão na camisa.

Na técnica Ot-grav a inicialização com valores de $U_{ri} A_{ri}$ que não satisfazem todas as condições desejadas, é resolvida através de uma compensação entre as variáveis a serem estimadas ($U_r A_r$ e Q_{pr}). Isto porque sua função objetivo prioriza a minimização da diferença entre a conversão medida experimentalmente e a estimada. No caso da técnica Es-Tcs a estimativa da conversão depende do valor do $U_{ri} A_{ri}$.

Uma resistência elétrica foi projetada especificamente para a determinação do $U_{ri} A_{ri}$. Como o uso de sondas de calor nem sempre é

possível, avaliou-se também uma metodologia que faz uso de observadores de estados e da etapa de aquecimento dos reagentes até a temperatura de reação, para a estimativa do $U_{ri} A_{ri}$. Os valores obtidos através dos observadores foram inferiores aos obtidos com a sonda de calor, o que causou a perda do significado físico do $U_r A_r$, já que com a evolução da reação o $U_r A_r$ deve decrescer ou permanecer constante para uma reação em batelada. Portanto neste trabalho, o valor do $U_{ri} A_{ri}$ utilizado na estimativa da conversão foi determinado através do procedimento de calibração com a sonda de calor, pela sua ótima reprodutibilidade.

Resultados interessantes também foram obtidos a partir da “interpolação entre o $U_r A_r$ inicial e final ($U_{ri} A_{ri}$ e $U_{rf} A_{rf}$) em função da conversão (Bu-cal)”. Esta técnica tem a simplicidade com o seu maior atrativo. Ela não depende da coleta de amostras do meio reacional, do modo de operação e da vazão na camisa. Porém, depende de sucessivas calibrações para a determinação do $U_r A_r$. Os resultados mostraram que a aplicação em tempo real depende da reprodutibilidade das reações e que geralmente a determinação do $U_{rf} A_{rf}$ é prejudicada pela formação de uma camada de polímero sobre a zona quente da resistência elétrica.

A manutenção do $U_r A_r$ constante e igual a $U_{ri} A_{ri}$ (UA-cst) rendeu bons resultados na estimativa da conversão em linha. No entanto, é usual somente para teores de sólidos abaixo de 30 %, pois nestes casos não se observou uma grande alteração na viscosidade ao longo da reação e nem uma deposição acentuada de polímero nas paredes do reator.

5.2. Sugestões

A dependência com relação ao valor do $U_{ri} A_{ri}$ torna a técnica Es-Tcs susceptível a erros grosseiros na estimativa da conversão. Deste modo, a principal sugestão para a continuidade deste estudo ou mesmo para novos trabalhos, é o acoplamento da técnica Es-Tcs com outra metodologia que permita a determinação do $U_{ri} A_{ri}$ sem o uso da sonda de calor ou que torne mais robusta a atualização do $U_r A_r$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASCANIO, G.; CASTRO, B.; GALINDO, E., **Measurement of power consumption in stirred vessels - a review**, Chemical Engineering Research and Design, vol. 82, 1282-1290, 2004.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K., **Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry**, Macromolecules, vol. 33, 4682-4689, 2000.

BENAMOR, S.; COLOMBIÉ, D.; MCKENNA, T., **Online reaction calorimetry. Applications to the monitoring of emulsion polymerization without samples or models of the heat-transfer coefficient**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 41, 4233-4241, 2002.

BHAT, S. A.; SARAF, D. N.; GUPTA, S.; GUPTA, S. K., **On-line optimizing control of bulk free radical polymerization reactors under temporary loss of temperature regulation: experimental study on a 1-L batch reactor**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 45, 7530-7539, 2006a.

BHAT, S. A.; SARAF, D. N.; GUPTA, S.; GUPTA, S. K., **Use of agitator power as a soft sensor for bulk free-radical polymerization of methyl methacrylate in batch reactors**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 45, 4243-4255, 2006b.

BHAT, S. A.; SARAF, D. N.; GUPTA, S.; GUPTA, S. K., **Some practical aspects of designing a laboratory scale batch polymerization reactor without gas entrapment and interfaced with virtual instrumentation**, ISA Transactions, vol. 45, 259-269, 2006c.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N., **Fenomenos de transporte: un estudio sistematico de los fundamentos del transporte de materia, energia y cantidad de movimiento**, Reverte, Barcelona, 1982.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., **Polymer handbook**, John Wiley & Sons, New York, 1989.

BROSILOW, C.; JOSEPH, B., **Techniques of model-based control**, Prentice Hall, New Jersey, 2002.

CAMACHO, E. F.; BORDONS, C., **Model predictive control**, Springer, London, 1999.

CHEN, C. T., **Linear system theory and design**, Oxford University Press, New York, 1999

DE LUCA, P. G.; SCALI, C., **Temperature oscillation calorimetry: robustness analysis of different algorithms for the evaluation of the heat transfer coefficient**, Chemical Engineering Science, vol. 57, 2077-2087, 2002.

ELIZALDE, O.; AZPEITIA, M.; REIS, M. M.; ASUA, J. M.; LEIZA, J. R., **Monitoring emulsion polymerization reactors: calorimetry versus Raman spectroscopy**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 44, 7200-7207, 2005.

ESPOSITO, M., **Monitoramento de reações de homopolimerização em emulsão através de técnicas calorimétricas**. 2006. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H., **Application of calorimetry technique to estimate conversion of polymerization reactions in a standard lab-scale reactor**, Macromolecular Symposia, vol. 245-246, 390-397, 2006.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H., **Effect of cooling fluid flow rate on the estimation of conversion by calorimetry in a lab-scale reactor**, Macromolecular Symposia, vol. 271, 38-47, 2008.

FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; GUILLOT, J., **An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes**, Thermochemica Acta, vol. 289, 223-242, 1996.

FÉVOTTE, G., **An adaptive calorimetric measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes**, Proceedings of the American Control Conference, Philadelphia, Pennsylvania, 3768-3772, 1998a.

FÉVOTTE, G.; MCKENNA, T. F.; OTHMAN, S.; SANTOS, A. M., **A combined hardware/software sensing approach for on-line control of emulsion polymerization processes**, Computers and Chemical Engineering, vol. 22, S443-S449, 1998b.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A., **A critical overview of sensors for monitoring polymerizations**, Macromolecular Reaction Engineering, vol. 3, 327-373, 2009.

FONTES, L. B.; SANTOS JR, G. P.; CARDOSO, F. M.; CARDOSO, F. H. B.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F., **Implementação de um sistema de monitoramento de processos de polimerização com base em algoritmos genéticos e calorimetria**, Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 0613, 2007.

FORTINI, S., **Reaction calorimetry in supercritical fluids a study of the dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide**. 2006. 182f. Doctorate thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.

FREIRE, F. B., **Calorimetria em linha através de observadores de estado não-lineares: estimativa conjunta da taxa de geração de calor e do coeficiente global de troca de calor em reatores de polimerização**. 2003. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

FREIRE, F. B.; MCKENNA, T. F.; OTHMAN, S.; GIUDICI R., **A new approach to the joined estimation of the heat generated by a semicontinuous emulsion polymerization Q_r and the overall heat exchange parameter UA** , Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 21, 293-305, 2004.

FREIRE, F. B.; GIUDICI R., **Temperature oscillation calorimetry by means of a Kalman-like observer: the joint estimation of Q_r and UA in a stirred tank polymerization reactor**, Macromolecular Symposia, vol. 206, 15-28, 2004.

GESTHUISEN, R.; KRÄMER, S.; NIGGEMANN, G.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **Determining the best reaction calorimetry technique: theoretical development**, Computers and Chemical Engineering, vol. 29, 349-365, 2005.

GILBERT, R. G., **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**, Harcourt and Brace, London, 1995.

GIORDANI, D. S., **Estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos**. 2003. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KEMMERE, M. F., **Batch emulsion polymerization: a chemical engineering approach**. 1999. 154f. Doctorate thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands.

KOWALSKI, A. J., **An expression for the power consumption of in-line rotor-stator devices**, Chemical Engineering and Processing, vol. 48, 581-585, 2009.

KRÄMER, S.; GESTHUISEN, R.; ENGELL, S.; ASUA, J. M., **Simultaneous estimation of heat transfer coefficient and reaction heat in semi-batch processes**, Proceedings of the American Control Conference, Denver, Colorado, 1980-1981, 2003.

KRÄMER, S.; GESTHUISEN, R., **Simultaneous estimation of the heat of reaction and the heat transfer coefficient by calorimetry: estimation problems due to model simplification and high jacket flow rates - theoretical development**, Chemical Engineering Science, vol. 60, 4233-4248, 2005.

KRON, **Manual do usuário - Transdutor de tensão ou corrente alternada (analógico)**, rev. 2, 2007.

LANDAU, R. N., **Expanding the role of reaction calorimetry**, Thermochemica Acta, vol. 289, 101-126, 1996.

LAVANCHY, F.; FORTINI, S.; MEYER, T., **Reaction calorimetry as a new tool for supercritical fluids**, Organic Process Research & Development, vol. 8, 504-510, 2004.

LIDE, D. R., **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**, CRC Press, 76th, 1995-1996.

LÓPEZ DE ARBINA, L.; GUGLIOTTA, L. M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M., **Effect of oxygen on emulsion polymerization kinetics: a study by reaction calorimetry**, Polymer, vol. 39, 4047-4055, 1998.

MANO, E. B., **Introdução a polímeros**, Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1985.

MAZZUCCO, M. M., **Um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada**. 2003. 241f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MOSEBACH, M.; REICHERT, K., **Adiabatic reaction calorimetry for data acquisition of free-radical polymerizations**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 66, 673-681, 1997.

NI, H.; DEBELAK, K.; HUNKELER, D., **Temperature control of highly exothermic batch polymerization reactors**, John Wiley & Sons, 761-772, 1997.

OTHMAN, N., **Advanced strategies for composition control in semi-continuous emulsion polymerization**. 2000. 323f. Doctorate thesis, University Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France.

PEREIRA, D. S. C., **Desenvolvimento de redes neurais artificiais para o monitoramento e controle on-line da deriva de composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização do sistema MMA/VAc**. 2005. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

PEREIRA, D. S. C.; SANTOS, A. M.; GIORDANI, D. S., **Desenvolvimento de redes neurais artificiais para a predição deriva de composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização do sistema MMA/VAc**, Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 0830-TT1, 503, 2006.

POPIEL, C.O.; WOJTKOWIAK, J., **Simple formulas for thermophysical properties of liquid water for heat transfer calculations (from 0 °C to 150 °C)**, Heat Transfer Engineering, vol. 19, 87-101, 1998.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E., **The properties of gases and liquids**, McGraw-Hill, New York, 1987.

SÁENZ DE BURUAGA, I.; AROTÇARENA, M.; ARMITAGE, P. D.; GUGLIOTTA, L. M.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **On-line calorimetric control of emulsion polymerization reactors**, Chemical Engineering Science, vol. 51, 2781-2786, 1996.

SÁENZ DE BURUAGA, I.; ARMITAGE, P. D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **Nonlinear control for maximum production rate of latexes of well-defined polymer composition**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 36, 4243-4254, 1997.

SÁENZ DE BURUAGA, I., **Control en línea de reactores de polimerización en emulsión basado en medidas calorimétricas**. 1998. 278f. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, San Sebastián.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A., **Process dynamics and control**, John Wiley & Sons, New York, 1989.

SOARES, M.; MACHADO, F.; GUIMARÃES, A.; DO AMARAL, M.; PINTO, J. C., **Monitoramento e estimação de parâmetros em tempo real durante a polimerização em emulsão de estireno/butadieno carboxilado**, Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 0126, 2007.

TIETZE, A.; LÜDKE, I.; REICHERT, K.-H., **Temperature oscillation calorimetry in stirred tank reactors**, Chemical Engineering Science, vol. 51, 3131-3137, 1996.

VASQUES, C. T., Reologia do suco de goiaba: efeito da diluição e do tamanho de partícula. 2003. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

WEG, Manual do usuário - Inversor de frequência CFW-08, Software ver. 4.1X, cód. 0899.5241 P/9, 2006.

WEG, Guia técnico - Motores de indução alimentados por inversores de frequência PWM, cód. 027/00, 2009.

ZOGG, A., A combined approach using calorimetry and IR-ATR spectroscopy for the determination of kinetic and thermodynamic reaction parameters. 2003. 275f. Doctorate thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.

Cálculo da área interna reator/camisa:

$$\begin{aligned}
 A_{cilindro\ reator/camisa} &= \pi (r)^2 + 2 \pi r h \\
 A &= \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2 + 2 \pi (8,1 \cdot 10^{-2})(2,79 \cdot 10^{-1} - 6,55 \cdot 10^{-2}) \\
 A_{cilindro\ reator/camisa} &= 1,293 \cdot 10^{-1} m^2
 \end{aligned} \tag{A1}$$

Cálculo da área interna reator/ambiente:

$$\begin{aligned}
 A_{cilindro\ reator/ambiente} &= \pi (r)^2 + 2 \pi r h \\
 A &= \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2 + \\
 &+ 2 \pi (8,1 \cdot 10^{-2})(4,3 \cdot 10^{-2} + 4,5 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-2} - 3,5 \cdot 10^{-3}) \\
 A_{cilindro\ reator/ambiente} &= 7,939 \cdot 10^{-2} m^2
 \end{aligned} \tag{A2}$$

Relação entre a área reator/camisa e a área reator/ambiente:

$$\frac{A_{cilindro\ reator/camisa}}{A_{cilindro\ reator/ambiente}} = \frac{1,293 \cdot 10^{-1}}{7,939 \cdot 10^{-2}} = 1,629 \tag{A3}$$

Cálculo do volume parcial do reator (até a emenda tampa/reator):

$$\begin{aligned}
 V_{reator-parcial} &= \pi (r_{reator})^2 h_{reator} \\
 V_{reator-parcial} &= \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2 (2,79 \cdot 10^{-1}) \\
 V_{reator-parcial} &= 5,751 \cdot 10^{-3} m^3 = 5,751 L \\
 V_{diferença\ calculado-experimental} &= 171 mL
 \end{aligned} \tag{A4}$$

Experimentalmente o volume obtido foi de 5,580 L com o reator desmontado, sem a tampa (PT100 - T_r) e sem o agitador (eixo e pás). As medições foram realizadas utilizando uma proveta e com o reator carregado com água até o nível da emenda tampa/reator.

Cálculo do volume parcial do reator (até a união reator/camisa):

$$\begin{aligned}
 V_{\text{reator-parcial}} &= \pi (r_{\text{reator}})^2 h_{\text{reator}} \\
 V_{\text{reator-parcial}} &= \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2 (2,79 \cdot 10^{-1} - 6,55 \cdot 10^{-2}) \\
 V_{\text{reator-parcial}} &= 4,401 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,401 \text{ L} \\
 V_{\text{diferença calculado-experimental}} &= 191 \text{ mL}
 \end{aligned} \tag{A5}$$

Experimentalmente o volume obtido foi de 4,210 L (valor aproximado) com o reator desmontado, sem a tampa (PT100 - T_r) e sem o agitador (eixo e pás). As medições foram realizadas utilizando uma proveta e com o reator carregado com água até o nível da união reator/camisa.

Cálculo do volume total do reator (sem descontar o volume ocupado pelas pás e pelo PT100 - T_r):

$$\begin{aligned}
 V_{\text{reator}} &= \pi (r_{\text{reator}})^2 h_{\text{reator}} - \pi (r_{\text{eixo}})^2 h_{\text{eixo}} \\
 V &= \pi (8,1 \cdot 10^{-2})^2 (2,79 \cdot 10^{-1} + 2,25 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-2} - 3,5 \cdot 10^{-3}) - \\
 &\quad - \pi (1,1 \cdot 10^{-2})^2 (3,12 \cdot 10^{-1}) \\
 V_{\text{reator}} &= 6,663 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 6,663 \text{ L} \\
 V_{\text{diferença calculado-experimental}} &= 413 \text{ mL}
 \end{aligned} \tag{A6}$$

Experimentalmente o volume obtido foi de 6,250 L com o reator montado, com a tampa (PT100 - T_r) e com o agitador (eixo e pás). As medições foram realizadas utilizando uma proveta e com o reator carregado com água até o nível da entrada de alimentação.

Cálculo da área interna total da camisa:

$$\begin{aligned}
 A_{cilindro\ interno} &= 2 \pi r h + \pi (r)^2 \\
 A &= 2 \pi (8,1 \cdot 10^{-2} + 3,5 \cdot 10^{-3}) \cdot ((2,79 \cdot 10^{-1} + 3,5 \cdot 10^{-3}) - (6,55 \cdot 10^{-2} + 3,5 \cdot 10^{-3})) + \\
 &+ \pi (8,1 \cdot 10^{-2} + 3,5 \cdot 10^{-3})^2 \\
 A_{cilindro\ interno} &= 1,358 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2
 \end{aligned} \tag{A7}$$

$$\begin{aligned}
 A_{cilindro\ externo} &= 2 \pi r h + \pi (r)^2 \\
 A &= 2 \pi (8,45 \cdot 10^{-2} + 2,4 \cdot 10^{-2}) \cdot ((2,79 \cdot 10^{-1} + 3,5 \cdot 10^{-3} + 2,8 \cdot 10^{-2}) - (6,55 \cdot 10^{-2} + 3,5 \cdot 10^{-3})) + \\
 &+ \pi (8,45 \cdot 10^{-2} + 2,4 \cdot 10^{-2})^2 \\
 A_{cilindro\ externo} &= 2,016 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2
 \end{aligned} \tag{A8}$$

$$\begin{aligned}
 A_{topo} &= \pi (r_{externo})^2 - \pi (r_{interno})^2 \\
 A_{topo} &= \pi (1,085 \cdot 10^{-1})^2 - \pi (8,45 \cdot 10^{-2})^2 \\
 A_{topo} &= 1,455 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2
 \end{aligned} \tag{A9}$$

$$\begin{aligned}
 A_{total} &= A_{cilindro\ externo} + A_{cilindro\ interno} + A_{topo} \\
 A_{total} &= 3,520 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2
 \end{aligned} \tag{A10}$$

Relação entre a área camisa/ambiente e a área meio reacional/camisa:

$$\frac{A_{cilindro\ externo + topo\ da\ camisa}}{A_{meio\ reacional / camisa}} = \frac{2,016 \cdot 10^{-1} + 1,455 \cdot 10^{-2}}{1,358 \cdot 10^{-1}} = 1,592 \tag{A11}$$

Cálculo do volume da camisa:

$$\begin{aligned}
 V_{camisa} &= \pi (r_{externo})^2 h_{externo} - \pi (r_{interno})^2 h_{interno} \\
 V &= \pi (1,085 \cdot 10^{-1})^2 (2,415 \cdot 10^{-1}) - \pi (8,45 \cdot 10^{-2})^2 (2,135 \cdot 10^{-1}) \quad (A12) \\
 V_{camisa} &= 4,142 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,142 \text{ L} \\
 V_{diferença \text{ calculado-experimental}} &= 8 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Experimentalmente o volume obtido foi de 4,150 L. Para se determinar o volume de água presente no interior da camisa de refrigeração, as conexões nos pontos de entrada e saída do fluido refrigerante foram desconectadas. O ponto de entrada do fluido refrigerante foi ligado à rede hidráulica de água e o ponto de saída a uma mangueira transparente. As medições foram realizadas utilizando uma proveta instalada no ponto de entrada.

Apêndice B - Determinação do regime de escoamento

As medidas do reator e da camisa utilizadas nos cálculos são provenientes do Apêndice A.

Cálculo do diâmetro hidráulico da camisa (Kemmere, 1999):

$$\begin{aligned}
 d_h &= 4 (V_{camisa} / A_{total}) \\
 d_h &= 4 (4,142 \cdot 10^{-3} / 3,520 \cdot 10^{-1}) \quad (B1) \\
 d_h &= 4,707 \cdot 10^{-2} \text{ m}
 \end{aligned}$$

Cálculo da velocidade do líquido dentro da camisa, considerando-se alta vazão:

$$\begin{aligned}
 Vazão &= 22 \frac{L}{\text{min}} \frac{1 \text{ m}^3}{1000L} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 3,667 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{valor usado durante} \\
 &\text{as reações})
 \end{aligned}$$

$$v_c = \frac{Vazão}{Área} = \frac{3,667 \cdot 10^{-4}}{1,455 \cdot 10^{-2}} = 2,520 \cdot 10^{-2} \text{ m/s} \quad (B2)$$

Cálculo da velocidade do líquido dentro da camisa, considerando-se baixa vazão:

$$Vazão = 4 \frac{L}{\min} \frac{1 m^3}{1000L} \frac{1 \min}{60 s} = 6,667 \cdot 10^{-5} m^3/s \text{ (valor usado durante as reações)}$$

$$v_c = \frac{Vazão}{Área} = \frac{6,667 \cdot 10^{-5}}{1,455 \cdot 10^{-2}} = 4,582 \cdot 10^{-3} m/s \quad (B3)$$

Cálculo do número de Reynolds do líquido dentro da camisa (água a 50 °C), considerando-se alta vazão (Kemmere, 1999):

$$Re_c = \frac{\rho_c v_c d_h}{\eta_c} \quad (B4)$$

onde, $\rho_c = 988 \text{ kg/m}^3$ e $\eta_c = 5,466 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ (Popiel e Wojtkowiak, 1998).

$$Re_c = \frac{988 \left(\text{kg/m}^3 \right) 2,520 \cdot 10^{-2} \left(\text{m/s} \right) 4,707 \cdot 10^{-2} \left(\text{m} \right)}{5,466 \cdot 10^{-4} \left(\text{Pa s} \right)}$$

$$Re_c = 2144$$

Cálculo do número de Reynolds do líquido dentro da camisa (água a 50 °C), considerando-se baixa vazão (Kemmere, 1999):

$$Re_c = \frac{988 \left(\text{kg/m}^3 \right) 4,582 \cdot 10^{-3} \left(\text{m/s} \right) 4,707 \cdot 10^{-2} \left(\text{m} \right)}{5,466 \cdot 10^{-4} \left(\text{Pa s} \right)}$$

$$Re_c = 390$$

Cálculo do número de Reynolds do líquido dentro da camisa (água a 50 °C), considerando alta vazão (Bird et al., 1982):

$$\text{Re}_c = \frac{2 R (1 - k) v_c \rho_c}{\eta_c}$$

$$r = kR \quad (\text{B5})$$

$$k = \frac{r}{R} = \frac{8,45 \cdot 10^{-2}}{1,085 \cdot 10^{-1}} = 7,788 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{Re}_c = \frac{2 \cdot 1,085 \cdot 10^{-1} (m) (1 - 7,788 \cdot 10^{-1}) 2,520 \cdot 10^{-2} (m/s) 988 (kg/m^3)}{5,466 \cdot 10^{-4} (Pa \cdot s)}$$

$$\text{Re}_c = 2186$$

Cálculo do número de Reynolds do líquido dentro da camisa (água a 50 °C), considerando baixa vazão (Bird et al., 1982):

$$\text{Re}_c = \frac{2 \cdot 1,085 \cdot 10^{-1} (m) (1 - 7,788 \cdot 10^{-1}) 4,582 \cdot 10^{-3} (m/s) 988 (kg/m^3)}{5,466 \cdot 10^{-4} (Pa \cdot s)}$$

$$\text{Re}_c = 397$$

A relação dada por Bird et al. (1982), para o número de Reynolds é a seguinte: a transição de laminar para turbulento ocorre nas imediações de $\text{Re} = 2000$. Deste modo, em alta vazão opera-se na transição entre laminar e turbulento e em baixa vazão opera-se em regime de escoamento laminar.

Cálculo do número de Reynolds do líquido dentro do reator, considerando-se uma mistura estireno/água a 50 °C, com fração volumétrica de monômero (y_M) igual a 0,3 e o diâmetro do maior impelidor (Kemmere, 1999):

$$\text{Re}_r = \frac{\rho_r N_{imp} d_{imp}^2}{\eta_r} \quad (\text{B6})$$

onde, $\rho_{H_2O} = 988 \text{ kg/m}^3$ e $\eta_{H_2O} = 5,466 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (Popiel e Wojtkowiak, 1998), $\rho_M = 878 \text{ kg/m}^3$ (Kemmere, 1999) e $\eta_M = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (Lide, 1995-1996) e $N_{imp} = 400 \text{ rpm}$ (valor usado durante as reações).

$$\begin{aligned}\rho_r &= (1 - y_M) \rho_{H_2O} + y_M \rho_M \\ \rho_r &= (1 - 0,3) 988 + 0,3 \cdot 878 \\ \rho_r &= 955 \text{ kg/m}^3\end{aligned}\tag{B7}$$

$$\begin{aligned}\eta_r &= \frac{\eta_{H_2O}}{(1 - y_M)} \left(1 + \frac{1,5 \eta_M y_M}{\eta_{H_2O} + \eta_M} \right) \\ \eta_r &= \frac{5,466 \cdot 10^{-4}}{(1 - 0,3)} \left(1 + \frac{1,5 \cdot 5,07 \cdot 10^{-4} \cdot 0,3}{5,466 \cdot 10^{-4} + 5,07 \cdot 10^{-4}} \right) \\ \eta_r &= 9,499 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}\end{aligned}\tag{B8}$$

$$\begin{aligned}\text{Re}_r &= \frac{955 \text{ (kg/m}^3\text{)} (400/60) (1/\text{s}) (1,34 \cdot 10^{-1} \text{ (m)})^2}{9,499 \cdot 10^{-4} \text{ (Pa s)}} \\ \text{Re}_r &= 12,0 \cdot 10^4\end{aligned}$$

A relação dada por Kemmere (1999), para o número de Reynolds é a seguinte: o escoamento é laminar para $\text{Re} < 10$ e completamente turbulento para $\text{Re} > 10^4$. Logo, o reator é operado em regime de escoamento turbulento.

Apêndice C - Publicações

Este trabalho, até o presente momento, gerou as seguintes publicações:

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H., **Efeito da vazão de fluido refrigerante no monitoramento da reação de polimerização através da calorimetria isotérmica**, Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 221, 2007.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H., **Effect of cooling fluid flow rate on the estimation of conversion by calorimetry in a lab-scale reactor**, Macromolecular Symposia, vol. 271, 38-47, 2008.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H., **Operação de um reator de polimerização sob condições isotérmicas aplicando calorimetria de fluxo de calor**, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife, 641, 2008.

ESPOSITO, M.; CLAUMANN, C. A.; MACHADO, R. A. F.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H., **Desenvolvimento de aplicativo para monitoramento em linha e controle de reatores de polimerização**, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 743, 2009.

ESPOSITO, M.; ALBERTON, A. L.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; PINTO, J. C., **Virtual sensor for monitoring polymerization reactions: Simplified kinetic model applied to styrene polymerization**, Industrial and Engineering Chemistry Research, em processo de submissão.

ESPOSITO, M.; CLAUMANN, C. A.; MACHADO, R. A. F.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H., **Monitoring emulsion polymerization reactions in a lab-scale reactor by heat flow and heat balance calorimetry**, Macromolecular Reaction Engineering, em processo de submissão.